

SÉRIE A, N° 1957
N° D'ORDRE
2824

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MONTHÉARD

1^{re} THÈSE. — RÉACTIVITÉ ET STRUCTURE DES ALDÉHYDES AROMATIQUES HYDROXYLÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

29 AVR 1941

Soutenue le

devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

DUPONT }
VAVON } *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 1957

N° D'ORDRE

2824

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MONTHÉARD

1^{re} THÈSE. — RÉACTIVITÉ ET STRUCTURE DES ALDÉHYDES AROMATIQUES HYDROXYLÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le

devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

DUPONT }
VAVON } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
PECHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIEAU.

VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.

WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.
CAULLERY.
J. PERRIN.
CARTAN.

PROFESSEURS

Émile BOREL T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	LABROUSTE	Physique du globe.
A. COTTON	T Recherches physiques.	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ ... T	Zoologie.	COMBES	T Physiologie végétale.
M. GUICHARD ... T	Analyse et mesures chi- miques.	GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.
Paul MONTEL ... T	Théorie des fonctions et Théorie des transfor- mations.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	HACKPILL	T Chimie minérale.
G. JULIA	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	TOUSSAINT	Technique aéronautique.
C. MAUGUIN T	Minéralogie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY	T Géométrie supérieure.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	T Physique théorique et physique céleste.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS	T Enseignement de physique	CROZE	Recherches physiques.
A. DEBIERNE ... T	Physique générale et Radioactivité.	DUPONT	T Théories chimiques.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. JAVILLIER ... T	Chimie biologique.	MILLOT	Biologie animale (P.C.B.)
Henri VILLAT ... T	Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN	Théories physiques.
Ch. JACOB	T Géologie.	VAVON	Chimie organique.
P. PASCAL	T Chimie générale.	G. DARMOIS	Calcul des probabilités et Physique mathématique
M. FRÉCHET T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	CHATTON	T Biologie maritime.
E. ESCLANGEON .. T	Astronomie.	AUBEL	Chimie biologique.
M ^{me} RAMART-LUCAS T	Chimie organique.	Jacques BOURCART	Géographie physique et géologie dynamique.
H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} JOLIOT-CURIE	Physique générale et Radioactivité.
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P.C.B.)
PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).	CABANNES	Enseignement de physique
De BROGLIE	T Théories physiques.	GRASSÉ	Biologie animale (P.C.B.)
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND	Mathématiques.
		CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D TOMBECK.

A MON MAITRE

MONSIEUR G. VAVON

PROFESSEUR A LA SORBONNE,
ET A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Respectueux hommage.

A MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RÉACTIVITÉ ET STRUCTURE DES ALDÉHYDES AROMATIQUES HYDROXYLÉES

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité des aldéhydes-phénols et d'en préciser la structure.

En effet, si la nature de la fonction détermine le type de la réaction, la vitesse de cette dernière dépend essentiellement de la molécule entière, et on peut le plus souvent tirer, de mesures cinétiques comparatives, des conclusions intéressantes sur la constitution des différents réactifs.

Dès 1889, Kerhmann (1) tente de relier la facilité de réagir de différentes molécules avec leur constitution.

Dans une série de recherches sur les quinones, il constate que les benzoquinones monosubstituées donnent, par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, une monooxime, puis une dioxime, la réaction se faisant d'abord sur le groupe CO qui n'est pas voisin du substituant.

Les quinones bisubstituées en 2.6 ne donnent qu'une monooxime, tandis que leurs isomères substituées en 2.5 donnent une mono et une dioxime.

Kerhmann interprète ces résultats en admettant que les radicaux voisins du groupe CO diminuent la facilité de la réaction, par suite de l'*encombrement stérique* qu'ils apportent.

(1) KERHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1888, t. 21, p. 3315 ; 1889, t. 22, p. 364 ; *J. prak. chem.* 1890, t. 42, p. 134.

Victor Meyer (2) signale qu'on ne peut arriver à faire l'oxime d'une série de cétones dérivées du mésitylène, en soulignant l'influence possible des différents substituants, et montre par ailleurs que l'encombrement joue un rôle important dans l'éthérification (côté acide et côté alcool), ainsi que dans la saponification.

Haller et Bauer (3) observent également que des cétones dérivées de la propanone par remplacement de cinq ou six hydrogènes par des radicaux méthyles et éthyles, ainsi que des tétra, penta et hexaméthylheptanones, des acétophénones trisubstituées, la diméthylallyl-, la méthyléthylallyl-, la diéthylallyl-, l'éthylallyl-, la triallylacétophénone ne donnent pas d'oxime.

L'étude quantitative de cet empêchement renseigne mieux sur l'influence de la molécule car, en dehors des cas limites où une grande accumulation de radicaux *arrête complètement la réaction*, il en est pour lesquelles l'influence n'est marquée que par une *diminution de vitesse*.

Ainsi, Pétrenko et Kritschenko (4), dans une étude de l'action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, du bisulfite de potasse sur des cétones variées, donnent les résultats suivants pour la vitesse de formation de phénylhydrazones :

(Les nombres représentent le pourcentage de cétone ayant réagi au bout d'une heure ; les réactifs étant à la concentration N/10, dans l'alcool à 50 %, à la température ordinaire.)

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	66
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	52
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	38
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	15
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	3,6

La ramification du radical a une influence très nette.

En 1923, M. Vavon montre, avec Ivanoff (5), que la vitesse de

(2) MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 134.

(3) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 852 ; *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1294 ; *C. R.*, 1914, t. 158, p. 825.

(4) PETRENKO et KRISCHENKO, *J. prak. chem.*, 1910, t. 81, p. 314 ; 1911, t. 84, p. 143.

(5) VAVON et IVANOFF, *C. R.* 1923, t. 177, p. 453.

réaction de quatre cétones isomères, sur l'hydroxylamine est d'autant plus faible que le nombre des radicaux situés sur le carbone voisin du carboxyle est plus grand.

Après cent minutes, la quantité d'oxime formée à 100° est de :

43,4 % pour	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$
16,2 % pour	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$
10,8 % pour	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
0 pour	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Plus tard, il étudie, avec Anziani (6), des cyclohexanones mono-substituées et montre que l'effet du substituant dépend de sa nature et de sa position.

On trouve, dans le tableau ci-dessous, les temps, en minutes, nécessaires à la formation de 50 % d'oxime, avec l'hydroxylamine libre.

	Temps à 0°	Temps à 35°
Cyclohexanone	7	—
Orthométhylcyclohexanone	60	—
Métaméthylcyclohexanone	7	—
Paraméthylcyclohexanone	7	—
Orthopropylcyclohexanone	300	90
Orthoisopropylcyclohexanone .		2.880

Il existe un grand nombre de réactions où se manifeste, d'une façon très nette, l'influence de l'empêchement stérique : éthérification ; saponification ; hydrolyse des chlorures d'acides, des nitriles et des amines ; formation d'oximes, de phénylhydrazones et de semicarbazones des cétones ; réactions des amines et des hydroxylamines ; réactions de Grignard ; hydrogénation catalytique, etc.

On admet généralement que l'introduction d'un substituant au voisinage d'une fonction peut apporter un encombrement, mais aussi modifier les propriétés de la fonction, par échange direct de forces ou par perturbation transmise le long de la chaîne.

Seule la résultante de ces trois actions est accessible à l'expérience.

(6) VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. chim. France*, 1927, (4), t. 41, p. 140.

La réaction d'oximation, d'après les exemples qui précèdent, est très sensible à l'empêchement stérique.

L'aldéhyde salicylique (7), ayant un groupe OH en ortho, du fait même de l'encombrement ainsi apporté, devrait donner une oxime moins rapidement que l'aldéhyde benzoïque. Or, elles ont la même vitesse d'oximation ; *de plus, l'orthohydroxybenzaldéhyde réagit plus vite que la parahydroxybenzaldéhyde.*

Pour obtenir 50 % d'oxime, il faut en minutes, à 0°, concentration N/20 en aldéhyde, N/10 en chlorhydrate d'hydroxylamine :

- 0,7 pour la benzaldéhyde ;
- 0,7 pour l'orthohydroxybenzaldéhyde ;
- 9 pour la parahydroxybenzaldéhyde.

Ces résultats sont en contradiction très nette avec ce que l'on aurait pu attendre.

Cette particularité de l'aldéhyde salicylique coïncide avec des anomalies physico-chimiques, signalées par Sidgwick et ses collaborateurs, pour certains dérivés orthohydroxylés comme les nitrophénols, les acides hydroxybenzoïques et les hydroxybenzaldéhydes elles-mêmes, puis par différents auteurs qui ont fait des mesures d'absorption dans l'infra-rouge.

On a admis l'existence d'une « chélation » entre l'hydrogène du phénol et l'oxygène de l'aldéhyde, chélation qui a été le plus souvent exprimée par la mise en commun d'un électron entre les deux assemblages électroniques de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le problème que nous nous sommes proposés d'étudier est le suivant :

L'anomalie cinétique de l'aldéhyde salicylique est-elle en relation avec l'existence d'une chélation, comme l'a supposé Sidgwick et, dans ce cas, comment peut se faire cette chélation ?

Il est certain qu'une structure particulière de cette aldéhyde doit avoir une répercussion sur sa réactivité.

Nous avons fait varier la nature des substituants et leur position, en vue de préciser le rôle des différents facteurs sur la réactivité.

(7) VAYON et ANZIANI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937 (5), t. 4, p. 20.

Nos résultats forment un ensemble cohérent, mais leur interprétation est difficilement conciliable avec l'existence d'une chélation comme elle a été formulée plus haut.

Nous avons, en premier lieu, étendu les résultats anormaux de l'aldéhyde salicylique à d'autres aldéhydes orthohydroxylées, tant sur le noyau benzénique que sur le noyau naphthalénique.

L'influence de l'hydrogène du phénol et celle de l'hydrogène de l'aldéhyde ont été précisées par l'étude des méthoxyaldéhydes et des hydroxyacétophénonés : dans un cas, on remplace par un méthyle l'hydrogène du phénol, dans l'autre, l'hydrogène de l'aldéhyde.

Enfin, admettant comme probable le rôle joué par cet hydrogène de l'aldéhyde sur l'existence de l'anomalie de vitesse, nous avons essayé de vérifier nos résultats sur des aldéhydes benzoïques dont les substituants ont une configuration électronique propre à donner une chélation avec l'hydrogène ; tels Cl, Br, $N(CH_3)_2$.

Par ailleurs, l'influence du facteur stérique a été nettement observée en plaçant au voisinage de la fonction aldéhyde des radicaux méthyles, ou encore en superposant les deux effets par la présence, au voisinage de la fonction aldéhyde, d'un oxhydrile et d'un radical alcoyle.

Les différences de vitesse des ortho et parahydroxybenzaldéhydes ne s'observent plus pour les méthylbenzaldéhydes.

Ayant étudié d'une façon systématique la réactivité de la fonction aldéhyde, nous avons cherché à connaître celle de la fonction phénol, sans toutefois arriver à montrer autre chose que son comportement particulier.

En dernier lieu, nous avons vérifié que le radical oxhydrile qui, pour les aldéhydes, ne diminue pas la réactivité de la fonction mais le plus souvent l'augmente, se comporte comme un radical alcoyle dans le cas des cétones du type benzoïne et désoxybenzoïne : résultat analogue à celui que nous avons obtenu pour les acétophénonés.

Nos essais ont porté sur neuf types différents de réactions : oximation, formation de phénylhydrazones, de semicarbazones, de bases de Schiff, hydrogénation catalytique, oxydation chromique, réaction de Cannizzaro, éthérification de la fonction phénol par le bromure d'éthyle et le bromure d'acétyle.

Deux de ces réactions, l'oximation et la formation de phénylhydrazones, ont été faites à différents pH.

Les aldéhydes hydroxylées et méthoxylées étant susceptibles de donner lieu à des associations moléculaires entre molécules d'aldéhydes, ou entre molécules d'aldéhyde et de solvant, ou bien encore à une association intramoléculaire comme l'est la chélation, nous avons terminé nos essais par une étude du rôle du solvant. Nos résultats ont confirmé les mesures précédentes et ont apporté une contribution à l'étude de cette importante question.

Notre travail comprend deux parties :

La première, divisée en neuf chapitres, a trait aux différentes réactions, aux conditions dans lesquelles les mesures ont été faites, et aux différentes préparations des produits utilisés.

La deuxième est consacrée au rôle du solvant.

Ce travail nous a été inspiré par M. le professeur Vavon et a été exécuté sous sa bienveillante direction. Que notre Maître veuille bien accepter ici l'expression de notre vive gratitude et de notre respectueux dévouement.

Nos recherches ont été rendues possibles grâce à une bourse Arconati-Visconti et à une allocation de l'Office départemental des Pupilles de la Nation, puis à une bourse du Centre National de la Recherche Scientifique.

PREMIÈRE PARTIE

Cette première partie comprend neuf chapitres :

CHAPITRE I. — Oximation.

CHAPITRE II. — Influence du pH sur les vitesses d'oximation.

CHAPITRE III. — Formation de phénylhydrazones.

CHAPITRE IV. — Formation de semicarbazones.

CHAPITRE V. — Formation de bases de Schiff.

CHAPITRE VI. — Hydrogénation catalytique.

CHAPITRE VII. — Oxydation chromique.

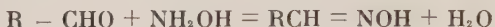
CHAPITRE VIII. — Réaction de Cannizzaro.

CHAPITRE IX. — Éthérification de la fonction phénol par le bromure d'éthyle et le bromure d'acétyle.

CHAPITRE PREMIER

OXIMATION

L'aldéhyde, ou la cétone, réagit avec l'hydroxylamine pour donner une oxime, suivant l'équation :



Pour suivre la réaction, on peut doser l'excès d'hydroxylamine par l'iode (8) en présence d'un tampon pH 7.5 ou acidimétriquement (9) en présence de bleu de bromophénol ; NH_2OH est en effet basique, tandis que l'aldéhyde et l'oxime sont neutres vis-à-vis de ce réactif.

Le dosage acidimétrique est également possible si l'on emploie le chlorhydrate, car la formation d'une molécule d'oxime se traduit par l'apparition d'une molécule d'acide chlorhydrique :



le chlorhydrate d'hydroxylamine étant neutre au bleu de bromophénol.

Toutes les mesures de vitesse de réaction des aldéhydes ont été faites avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, à raison de deux molécules pour une d'aldéhyde ; les concentrations étant de N/10 en chlorhydrate, N/20 en aldéhyde dans l'alcool à 75 %. Température 0°.

Pour les acétophénones, les conditions ont été les mêmes, sauf la température, 35°.

Pour la benzoïne et les désoxybenzoïnes, on a opéré en présence de soude : une molécule de cétone, deux de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1,2 de soude. Température 60°.

(8) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1932, t. 15, p. 8.

(9) VAVON et ANZIANI, *loc. cit.*

ALDHÉHYDES

Aldéhyde benzoïque C_6H_5-CHO

Temps en minutes	%
0	58
2	70
5	79
8	89
18	94
45	94

Temps de la demi-réaction : 0,7.

Diméthyl 2.5 benzaldéhyde $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_3 (2) \\ \diagdown CH_3 (5) \\ CHO \end{matrix}$

Temps en minutes	%
3	55
6	70
12	80
25	90
45	96

Temps de la demi-réaction : 2,7.

Triméthyl 2.4.6 benzaldéhyde $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup CH_3 (2) \\ \diagdown CH_3 (4) \\ \diagdown CH_3 (6) \\ CHO \end{matrix}$

Temps en minutes	%
1	13
4	26
8	35
15	44
25	52
45	62
140	80
1.080	98

Temps de la demi-réaction : 23.

Hydroxybenzaldéhydes :

ortho $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 (2) \\ \diagdown CHO \end{matrix}$ et para $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 (4) \\ \diagdown CHO \end{matrix}$

Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
1	48	1	46
3	65	4	59
7	75	8	70
10	81	15	86
16	85	27	87
30	90	55	91
140	99	105	95

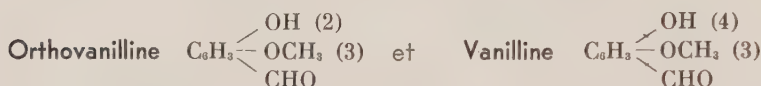
Temps de la demi-réaction : ortho 1,3 ; para 1,8.

Méthylbenzaldéhydes :



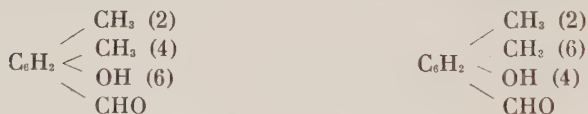
Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	54	0	10
3	75	3	33
5	80	6	43
10	88	12	56
20	92	32	72
960	95		

Temps de la demi-réaction : ortho 0,7 ; para 9.



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	53	0	12
2	72	5	36
		10	51
		15	57
		25	65
		40	75
		50	80
		280	90

Temps de la demi-réaction : ortho 0,9 ; para 10.



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
1	34	6	13
3	47	15	20
6	56	36	32
10	62	72	40
20	72	166	56
40	86	371	74
85	90	540	85

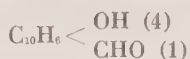
Temps de la demi-réaction : hydroxy 6 4 ; hydroxy 4 130.

Naphtaldéhyde $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CHO}$ (1)

Temps en minutes	%
0	35
3	46
8	57
15	62
28	69
58	75
140	84
225	96

Temps de la demi-réaction : 5.

Hydroxy 2 naphtaldéhyde 1 et Hydroxy 4 naphtaldéhyde 1



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	41	13	19
3	60	29	29
12	76	49	39
18	80	110	48
27	83	240	62
42	86	338	68
		1.080	90

Temps de la demi-réaction : hydroxy 2 1 ; hydroxy 4 120.

Méthoxybenzaldéhydes :



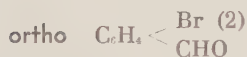
et



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	80	1	21
6	96	3	25
		6	34
		10	42
		15	50
		24	60
		36	65
		60	70
		120	79

Temps de la demi-réaction : ortho 0,1 ; para 15.

Bromobenzaldéhydes :



et



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	57	0	30
3	79	3	60
9	91	7	73
20	99	14	81
		23	89
		43	93

Temps de la demi-réaction : ortho 0,2 ; para 2.

Chlorobenzaldéhydes :



et



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
1	79	1	36
1	86	3	58
9	94	6	70
22	100	11	80
		20	89
		33	96

Temps de la demi-réaction : ortho 0,1 ; para 2.

Diméthylaminobenzaldéhydes

L'oximation de l'orthodiméthylaminobenzaldéhyde ne peut être facilement suivie par la méthode employée jusqu'ici, par suite de la coloration de l'aldéhyde et de sa constante de dissociation. On a été obligé d'opérer avec l'hydroxylamine libre et d'extraire au benzène l'aldéhyde et son oxime ; l'hydroxylamine en excès étant titrée dans la solution aqueuse.

REMARQUE.

L'hydroxylamine libre est préparée en mélangeant des quantités équimoléculaires de soude et de chlorhydrate. Mais, comme on le verra par la suite, une très faible variation de pH peut faire varier la vitesse de réaction d'une façon considérable au voisinage du minimum de vitesse, la comparaison des isomères s'avérait délicate. La difficulté a été facilement surmontée en utilisant la même solution d'hydroxylamine ainsi préparée pour les deux isomères. La faible erreur qui peut être commise dans la mesure des deux quantités équimoléculaires est la même pour les deux isomères.

Diméthylaminobenzaldéhydes :

ortho $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (2)		et	para $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (4)	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
5	25		3	18
15	41		6	28
28	52		8	32
48	64		24	55
170	72		48	68
230	75		72	80
1.440	80			

Temps de la demi-réaction : ortho 25 ; para 1.080.

CÉTONES

ACÉTOPHÉNONES

Les mesures ont été faites à 35°.

Acétophénone $C_6H_5 - CO - CH_3$

Temps en minutes	%
5	24
10	35
17	44
27	53
45	64
80	74
140	83
315	90

Temps de la demi-réaction : 24.

Hydroxyacétophénones :



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
25	12	15	15
60	21	35	29
105	33	55	36
165	42	80	45
240	51	130	53
390	63	255	63
540	67	315	67
1.440	76	1.040	75

Temps de la demi-réaction : ortho 230 ; para 110.

BENZOÏNE ET DÉSOXYBENZOÏNES

Les mesures ont été faites à 65° et en présence de soude : une molécule de cétone, deux de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1,2 de soude.

Benzoïne $C_6H_5 - CO - CHOH - C_6H_5$

Temps en minutes	%
1	6
10	25
20	44
30	56
45	70
70	85
115	96

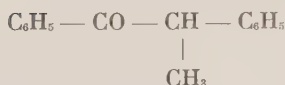
Temps de la demi-réaction : 25.

Désoxybenzoïne $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

Temps en minutes	%
9	30
20	60
50	95
85	100

Temps de la demi-réaction : 8.

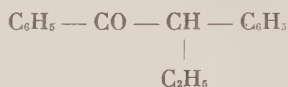
Méthyl-désoxybenzoïne



Temps en minutes	%
1	13
2	26
4	44
8	68
23	99

et

Éthyl-désoxybenzoïne



Temps en minutes	%
1	8
4 1/4	26
8	44
22	83
31	92
46	100

Temps de la demi-réaction : méthyl-désoxybenzoïne 280 ; éthyl-désoxybenzoïne 570.

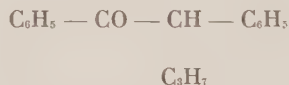
Allyl-désoxybenzoïne



Temps en minutes	%
1 1/2	8
4 1/4	20
6 1/4	28
8 1/4	34
23 1/2	71
31	83

et

Propyl-désoxybenzoïne



Temps en minutes	%
3 1/2	21
5 1/2	33
7 1/2	41
23	80
29	88
33	93

Temps de la demi-réaction : allyl-désoxybenzoïne 810 ; propyl-désoxybenzoïne 570.

Isopropyl-désoxybenzoïne



L'oximation est très lente et n'est pas mesurable.

On a résumé ces mesures en prenant les temps nécessaires à la demi-réaction et en mettant en évidence les rapports des temps pour chaque couple d'isomères ortho et para.

(Les deux isomères de chaque couple sont placés sur la même ligne.)

Aldéhyde benzoïque ...	0,7			
Diméthyl 2.5.	3			
Triméthyl 2.4.6.	23			RAPPORT
Méthyl 2.	1,3	Méthyl 4.	1,8	1,4
Oxy 2.	0,7	Oxy 4.	9	13
Diméthyl 2.4 Oxy 6... 4		Diméthyl 2.6 Oxy 4. .	130	32
Oxy 2 Méthoxy 3.	0,9	Oxy 4 Méthoxy 3.....	10	11
Méthoxy 2.	0,1	Méthoxy 4.	15	150
Bromo 2.	0,2	Bromo 4.	2	10
Chloro 2.	0,1	Chloro 4.	2	20
+ Diméthylamino 2	25	+ Diméthylamino 4....	1080	42
+ Aldéhyde benzoïque .	72			
Aldéhyde naphtoïque 1.	5			
Oxy 2 Naphtoïque 1 ..	1	Oxy 4 Naphtoïque 1...	120	120
*Acétophénone	24			
*Oxy 2 Acétophénone.	230	*Oxy 4 Acétophénone.	110	0,5
*Désoxybenzoïne	8			
*Benzoïne	25			
*Méthyldésoxybenzoïne	280			
*Éthyldésoxybenzoïne .	570			
*Propyldésoxybenzoïne	570			
*Allyldésoxybenzoïne .	810			
*Isopropyldésoxybenzoïne	Très lent ; la vitesse n'est pas mesurable.			

(+) Ces mesures ont été faites en présence de soude : deux molécules de soude pour deux de chlorhydrate d'hydroxylamine.

(*) Mesures faites à 35°, avec du chlorhydrate seul pour les acétophénonés.

A 60°, avec du chlorhydrate (2 mol.) et de la soude (1,2 mol.) pour les benzoïne et désoxybenzoïnes.

On remarque que pour les aldéhydes, l'oxhydrile en ortho ne diminue pas la vitesse de réaction par rapport à la benzaldéhyde ; la réactivité est beaucoup plus grande que lorsqu'il est en para ; et ceci d'une façon générale, puisqu'*aucune exception n'a été observée sur les quatre couples étudiés*.

Ceci ne se produit pas pour les méthylbenzaldéhydes, où le dérivé ortho et le dérivé para ont pratiquement la même réactivité.

L'effet dû à la présence de deux substituants méthyle de part et d'autre de la fonction aldéhyde doit être souligné : la réactivité diminue dans le rapport de 1 à 30, et l'on peut attribuer ce résultat, pour une grande part, à l'encombrement apporté par les radicaux.

Les aldéhydes méthoxylés se comportent comme les aldéhydes hydroxylés, alors que pour les acétophénone hydroxylés, le groupe OH diminue la vitesse de réaction relativement à l'acétophénone dans le rapport de 1 à 10 ; on retombe sur un cas très net d'empêchement stérique.

Tout ceci semble montrer l'influence de l'hydrogène de la fonction aldéhyde sur cette particularité de la réactivité des aldéhydes-phénols, et les résultats de mesures sur les aldéhydes halogénées et les aldéhydes diméthylaminées en apportent la confirmation.

Dans le cas de la benzoïne et des désoxybenzoïnes, on voit que le groupe OH provoque une diminution de la réactivité de la fonction cétone. La réactivité dépend essentiellement de la nature et de la ramification des substituants au voisinage de la fonction.

Remarquons toutefois que la différence des vitesses de la désoxybenzoïne et de la méthyl-désoxybenzoïne semble très grande, et ceci, pour la première, pourrait s'expliquer par une isométrie cétone-énoï, comme il a déjà été admis pour expliquer la réactivité de l'acétyl-acétate d'éthyle (10).

PRÉPARATION DES PRODUITS UTILISÉS

Nos mesures ont été faites avec des produits soigneusement purifiés. Les aldéhydes liquides, plus ou moins facilement oxydables à l'air, ont toujours été redistillés immédiatement avant d'être mis en solution pour les mesures. Les constantes des produits achetés dans le commerce ont toujours été vérifiées après cristallisation ou distillation.

(10) STEWART et BALY, *J. chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 489.

ALDÉHYDES

Diméthyl 2.5 benzaldéhyde (11)

On a traité le paraxylène par l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique, en présence de chlorure cuivreux et de chlorure d'aluminium.

Vingt-cinq grammes de paraxylène sont dissous dans cent cc. de benzène anhydre ; on ajoute 5 gr. de chlorure cuivreux et 40 gr. de chlorure d'aluminium en poudre. Puis, on fait passer dans le mélange, constamment agité, de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique secs, de telle sorte qu'il y ait deux fois plus d'oxyde de carbone que d'acide chlorhydrique.

L'oxyde de carbone est préparé par action à chaud de l'acide sulfurique sur l'acide formique, et le chlorure cuivreux en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution concentrée de chlorure cuivrique.

La réaction est faite pendant deux heures à 20°, puis pendant quatre heures à 30°. Le produit est traité par de l'eau glacée, de l'acide chlorhydrique dilué, puis par de l'eau.

On obtient un composé bisulfiteux, en ajoutant un excès d'une solution concentrée de bisulfite de soude et en agitant pendant deux heures. Ce composé bisulfiteux, essoré, lavé à l'éther, est décomposé par de la soude.

L'aldéhyde extraite à l'éther, distille à 112° sous 21 mm., poids obtenu : 15 grammes.

Aldéhyde Triméthylbenzoïque (12)

On a essayé de l'obtenir en traitant le dérivé chlorométhylé du mésitylène par l'hexaméthylène-tétramine et en décomposant le complexe formé, par l'eau, suivant la méthode de Sommelet.

Le complexe se forme immédiatement dans le chloroforme avec un rendement excellent. Mais l'action de l'eau, par ébullition pendant deux heures, donne un mélange de produits, dont peu d'aldéhyde. Un dosage de cette fonction sur une fraction distillant à la même tempé-

(11) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1897 (3), t. 17, p. 941.

(12) GATTERMANN, *Ann.*, 1906, t. 347, p. 374.

rature que celle de la triméthyl 2.4.6 benzaldéhyde montre qu'elle ne contient que 22 % du produit attendu.

Les résultats n'ont pas été meilleurs en faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du bromomésitylène ; bien que le magnésien se fasse avec de bons rendements : 70 % en employant la méthode de titrage à l'iode de Job et Reich, 93 % en employant celle de Gilman, à l'acide sulfurique.

La méthode utilisée pour la préparation de la diméthyl 2.5 benzaldéhyde nous a, par contre, donné de très bons résultats.

On fait passer pendant huit heures, à 50°, un courant d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique secs dans un mélange contenant 30 gr. de mésitylène, 50 gr. de chlorure d'aluminium en poudre et 50 gr. de chlorure cuivreux, agité mécaniquement. Le produit, décomposé par l'eau et l'acide chlorhydrique dilué, est entraîné à la vapeur d'eau ; après extraction à l'éther, on distille l'aldéhyde sous pression réduite : elle ne donne pas de composé bisulfiteque.

Point d'ébullition : 130° sous 25 mm.

Poids obtenu : 24 grammes.

Sa pureté a été vérifiée, comme pour toutes les aldéhydes utilisées dans ce travail, par un dosage de la fonction aldéhyde.

Orthométhylbenzaldéhyde (13)

On a traité le dérivé bromé de l'orthoxyène par l'hexaméthylène-tétramine, et décomposé le complexe formé par l'eau.

Bromure d'orthoxyène. — 33 gr. d'orthoxyène sont traités par 45 gr. de brome à 150°. Bien que l'addition du brome ait été faite lentement et en agitant constamment, le rendement n'a été que de 60 %.

Le bromure distille à 217° à la pression ordinaire.

On le dissout dans cinq fois son poids de chloroforme et on ajoute la quantité équimoléculaire d'hexaméthylène-tétramine. La réaction est rapide et, après dix minutes, le mélange se prend en masse. On essore et on traite le complexe par l'eau à l'ébullition pendant deux heures. Après entraînement à la vapeur d'eau et extraction à l'éther, la solution étherée est traitée par le bisulfite de soude. Le composé bisulfiteque, décomposé par la soude, donne l'aldéhyde avec un bon rendement.

Point d'ébullition : 90° sous 20 mm.

(13) SOMMELET, C. R., 1913, t. 157, p. 853.

Paraméthylbenzaldéhyde (14)

On a tout d'abord essayé de l'obtenir en faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du parabromotoluène. Le magnésien se fait avec un rendement voisin de 70 % (70 % en titrant à l'iode, 77 % en titrant à l'acide sulfurique). Mais, après avoir fait réagir l'orthoformiate d'éthyle suivant la méthode décrite par Bodroux, on a constaté que les rendements étaient faibles et le produit obtenu impur.

La méthode de Gattermann, au moyen de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique, a donné beaucoup de résines.

C'est la méthode de Sommelet, action de l'hexaméthylène-tétramine sur le bromure de paraxylène, qui nous a donné les meilleurs résultats.

Le bromure de paraxylène est préparé en faisant réagir 300 gr. de brome sur 150 gr. de paraxylène à 150°. Le rendement n'est que de 40 %. Point d'ébullition : 220°.

Le complexe avec l'hexaméthylène-tétramine est fait et traité comme précédemment. L'aldéhyde est obtenue avec un bon rendement.

Point d'ébullition : 89° sous 17 mm.

Diméthyl 2.6 hydroxy 4 benzaldéhyde (15)

Cette aldéhyde a été préparée en faisant agir l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, en présence de chlorure d'aluminium, sur le xylénol symétrique 1.3.5

Cent grammes de xylénol sont dissous dans 150 cc. de benzène anhydre et on ajoute 45 gr. d'acide cyanhydrique anhydre et 110 gr. de chlorure d'aluminium en poudre.

On fait passer, pendant six heures, un courant d'acide chlorhydrique sec dans le mélange maintenu à 30°

Le produit de la réaction est traité par l'eau glacée et l'acide chlorhydrique dilué, et le précipité formé est essoré, lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, puis au benzène. Après deux cristallisations dans l'alcool, l'aldéhyde obtenue sous forme de paillettes fond à 190°. Rendement 77 %.

L'acide cyanhydrique anhydre a été préparé avec de bons rendements à partir du cyanure de sodium et de l'acide sulfurique, suivant la méthode décrite dans « *Organic Syntheses* » (16).

(14) SOMMELET, *loc. cit.*

(15) GATTERMANN, *Ann.*, 1907, t. 357, p. 328.

(16) *Organic Syntheses*, traduction française, p. 33.

Diméthyl 2.4 hydroxy 6 benzaldéhyde (17)

On a traité le xylénol symétrique par de la soude et du chloroforme.

Dans un ballon de 500 cc. muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et contenant 150 cc. d'eau et 100 cc. d'alcool, on introduit 68 gr. de soude et 33 gr. de xylénol ; puis, dans le mélange porté à 70°, on fait couler goutte à goutte 33 gr. de chloroforme.

Après une heure et demie, on chasse l'alcool sous pression réduite, on acidifie et on entraîne à la vapeur d'eau. Les produits entraînés sont extraits à l'éther et traités par le bisulfite de soude. Le composé bisulfitique, essoré et lavé à l'éther, est dissous dans l'eau et décomposé par la soude. L'aldéhyde, entraînée à la vapeur d'eau, est recristallisée dans l'alcool et l'eau.

Point de fusion : 48-49°. Le rendement est faible.

On a également obtenu une petite quantité de l'aldéhyde précédemment décrite, qui n'est pas entraînable à la vapeur d'eau.

Hydroxy 2 naphtaldéhyde I (18)

La technique est analogue : 400 gr. de β naphtol et 800 gr. de soude sont dissous dans un mélange de 1.200 gr. d'alcool et 1.700 gr. d'eau. On ajoute, goutte à goutte, 375 gr. de chloroforme au mélange chauffé au bain-marie à 70°. La réaction est terminée lorsqu'il ne se produit plus de coloration violette quand on ajoute un excès de chloroforme. L'alcool est alors chassé sous pression réduite et, par traitement à l'acide sulfurique, il précipite une huile brun foncé. Après extraction à l'éther, séchage sur du chlorure de calcium, distillation du solvant, on rectifie deux fois sous pression réduite.

Point d'ébullition : 182° 5 sous 23 mm. ; 166° sous 14 mm.

Recristallisée dans l'alcool, l'aldéhyde fond à 77°.

Rendement : 80 %.

Hydroxy 4 Naphtaldéhyde I (19)

Elle a été préparée par action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur l' α naphtol, en présence de chlorure d'aluminium.

(17) AUWERS, BORSCHKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, t. 48, p. 1714.

(18) FOSSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1901 (3), t. 25, p. 372.

(19) GATTERMANN, BERSHELMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1898, t. 31, p. 1767.

On dissout 20 gr. d' α naphthol redistillé dans 100 cc. de benzène anhydre, puis on ajoute 20 gr. d'acide cyanhydrique anhydre et 20 gr. de chlorure d'aluminium. Puis, dans le mélange à 30°, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec pendant trois heures.

Il se forme de beaux cristaux verts, insolubles.

Par traitement par l'eau glacée et l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde précipite. On l'essore et on la lave sur le filtre par du benzène. Le rendement en produit brut est supérieur à 80 %. On a obtenu un produit pur par trois cristallisations dans l'alcool et l'eau.

Point de fusion : 181°.

Naphtaldéhyde I (20)

On l'a obtenue en faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du bromo 1 naphtalène.

Bromo 1 naphtalène. — 256 gr. de naphtalène sont dissous dans 500 cc. de chloroforme ; puis, le mélange étant à l'ébullition, on ajoute goutte à goutte 320 gr. de brome en solution dans 300 cc. de chloroforme. L'opération demande six heures. Le chloroforme est distillé et le résidu traité par 500 gr. de soude pendant une heure, à 100°.

On distille sous pression réduite : la naphtaline non attaquée passe d'abord, puis le bromo 1 naphtalène à 144-146° sous 18 mm., et enfin le dibromonaphtalène. Quantité de bromo 1 naphtalène obtenue : 215 grammes.

Préparation de l'aldéhyde. — Le bromure de naphtylmagnésium est préparé facilement avec 173 gr. de bromure et 20 gr. de magnésium dans 500 cc. d'éther. On ajoute alors 200 cc. de toluène anhydre et on chasse l'éther ; le magnésien précipite et, lorsque la température est voisine de la température d'ébullition du toluène, on ajoute goutte à goutte 75 gr. d'orthoformiate d'éthyle. La réaction, d'abord assez vive, est terminée par chauffage à l'ébullition une demi-heure.

Après refroidissement, on décompose par de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique et on distille le toluène.

L'aldéhyde bout à 167° sous 24 mm., 155° sous 14 mm.

Rendement : 85 %. Son oxime fond à 98°.

Orthométhoxybenzaldéhyde (21)

La méthylation de l'aldéhyde salicylique se fait très facilement : 12 gr. d'aldéhyde salicylique et 6 gr. de soude sont dissous dans 25 cc.

(20) BODROUX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1904 (3), t. 31, p. 585.

(21) NOELTING, *Ann. Chim.*, 1910 (8), t. 19, p. 539.

d'eau ; on ajoute, au mélange chauffé au bain-marie, 13 gr. de sulfate de méthyle, puis alternativement du sulfate de méthyle et de la soude (même quantité), en veillant à ce que la solution soit toujours alcaline.

Au bout d'une heure, on traite par l'eau et on extrait à l'éther. Le produit bout à 125° sous 20 mm. Rendement : 95 %.

Orthobromobenzaldéhyde (22)

Cette aldéhyde a été préparée en traitant par le brome l'orthobromotoluène et en saponifiant le produit dibromé ainsi formé par du carbonate de calcium.

Orthobromotoluène. — On l'a obtenu par diazotation de l'orthotoluidine.

Préparation de l'aldéhyde. — L'orthobromotoluène est chauffé à 90° dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On introduit deux molécules de brome, en catalysant la réaction par la lumière solaire ou la lumière électrique. Quand on a introduit la première molécule, la réaction ralentit et on doit augmenter progressivement la température jusqu'à 150° ; ceci nécessite six à huit heures.

Le produit brut est placé dans un ballon contenant 500 cc. d'eau et 150 gr. de carbonate de calcium. On fait bouillir à reflux pendant six à huit heures, puis on entraîne à la vapeur d'eau.

L'aldéhyde, extraite à l'éther, est purifiée par son composé bisulfite.

Elle bout à 107° sous 14 mm.

Le rendement dépend essentiellement de la façon dont a été poussée l'action du brome sur le bromotoluène. Il a été, au maximum, de 65 %.

Parabromobenzaldéhyde (23)

Elle a été préparée en faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du paradibromobenzène.

Paradibromobenzène. — Par action du brome sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Le dérivé paradibromé a été aisément séparé des autres isomères. Point de fusion : 89°.

Aldéhyde. — La technique a été la même que celle décrite pour la naphthaldéhyde. Rendement : 60 %. Point de fusion : 57°.

(22) ADAMS, VOLLWEILLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 1737.

(23) BODROUX, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 701 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1904 (3), t. 31, p. 587.

Parachlorobenzaldéhyde (24)

On emploie la même technique que précédemment, en partant du parachlorobromobenzène, car le magnésien du paradichlorobenzène ne se fait pas. Rendement 60 %. Point de fusion : 47°.

Le parachlorobromobenzène est préparé par action du brome sur le chlorobenzène. Point de fusion : 67°.

Orthodiméthylaminobenzaldéhyde (25)

Cette aldéhyde a été préparée par Bamberger, soit à partir de l'antranile, soit à partir de l'orthoaminobenzaldéhyde. La première méthode donne des rendements satisfaisants, mais elle est longue et délicate ; la deuxième donne des rendements très faibles.

Ainsi, en traitant 27,6 gr. d'orthoaminobenzaldéhyde par 36 gr. de sulfate de méthyle, Bamberger obtient 0,55 gr. d'orthodiméthylaminobenzaldéhyde.

J'ai pu l'obtenir avec un rendement notablement meilleur en traitant, non pas l'aminoaldéhyde, mais son acétal par le sulfate de méthyle.

Préparation de l'acétal de l'orthonitrobenzaldéhyde

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque a été traitée par un léger excès d'orthoformiate d'éthyle dans l'alcool absolu, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool. On a chassé l'alcool et distillé sous pression réduite : 153-154° sous 17 mm. Rendement quantitatif.

Hydrogénation de l'acétal.

1. *Par le noir de platine.* — Dans l'acétate d'éthyle, l'hydrogénation ne se fait pas, bien que les dérivés nitrés soient en général très aisément réduits par cette méthode.

L'orthonitrobenzaldéhyde, par contre, s'hydrogène très facilement dans l'alcool et l'acétate d'éthyle, mais les rendements en aminoaldéhyde ne sont que de 60 %.

2. *Par SHNa.* — On a utilisé la méthode de Haworth et Lapworth (26) : 250 gr. de monosulfure de sodium sont dissous dans 250 cc.

(24) BODROUX, *loc. cit.*

(25) BAMBERGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 987.

(26) LAPWORTH, HAWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1922, p. 76.

d'eau, dans un ballon de 1,5 lit., muni d'un réfrigérant ascendant. On introduit dans le mélange une solution de 75 gr. d'acétal dans 350 cc. d'alcool. La réduction commence, la solution devient rouge et il y a un dégagement de chaleur. On termine la réaction en chauffant à l'ébullition pendant six heures.

Il est à remarquer que la solution reste toujours alcaline, et ceci est important, car l'acétal est immédiatement détruit en solution acide, même très diluée, alors qu'en solution alcaline, il est particulièrement stable. L'acétal seul est également peu stable, et on a renoncé à le distiller.

Méthylation de l'acétal

Nous avons suivi la technique décrite par Bottomley, Cocker et Naney, pour la méthylation de l'acétal de la métaaminobenzaldéhyde. La solution étherée, contenant environ 70 gr. d'acétal, a été agitée avec 300 cc. d'une solution à 15 % de carbonate de sodium et 40 gr. de sulfate de méthyle. On agite cinq heures et on ajoute la même quantité de sulfate de méthyle et de carbonate de soude. On agite de nouveau et on répète l'addition de sulfate de méthyle et de carbonate de soude, et l'agitation cinq fois (240 gr. de sulfate de méthyle).

On décante la couche aqueuse, on neutralise à la soude et on entraîne à la vapeur d'eau. L'aldéhyde, extraite à l'éther, est distillée sous pression réduite ; elle bout à point fixe à la première distillation : 131° sous 25 mm. Rendement : 30 %.

Sa semicarbazone fond à 228°.

PRÉPARATION DES CÉTONES

Ortho et parahydroxyacétophénones

Ces cétones ont été préparées par isomérisation de l'acétate de phényle sous l'action du chlorure d'aluminium (Réaction de Friess) (28).



Si on opère sans précautions spéciales, on obtient un mélange des deux dérivés ortho et para ; les rendements sont mauvais et les produits difficiles à séparer.

(27) BOTTOMLEY, COKER, MISS NANNEY, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1891.

(28) FRIESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 215.

Rosemund et Schnurr (29) ont étudié cette transposition et montré comment on pouvait orienter la migration : à température élevée, supérieure à 130°, on obtient le dérivé ortho ; à la température ordinaire, en utilisant le nitrobenzène comme solvant, on obtient seulement le dérivé para.

Préparation de l'acétate de phényle

Par action du chlorure d'acétyle sur le phénol. La réaction a d'abord lieu à froid ; on la termine en chauffant légèrement une heure. L'acétate de phényle bout à 192-194°. Les rendements sont excellents.

Orthohydroxyacétophénone

Dans un ballon de 300 cc., muni d'un tube à dégagement, on met 10 gr. d'acétate de phényle sec. On porte à 160-170° (bain métallique) et on ajoute, par petites quantités, 13 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé, en moins de dix minutes. La réaction, assez vive, s'accompagne d'un dégagement abondant de fumées blanches. On chauffe encore dix minutes et, après refroidissement, on traite par de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique dilué, et on entraîne à la vapeur d'eau.

On obtient, avec un rendement de 70 %, un produit brut qui bout mal entre 185° et 220°. Deux distillations donnent l'orthohydroxyacétophénone distillant entre 213 et 216°.

Remarque. — On doit opérer sur de petites quantités pour que le temps pendant lequel on chauffe le produit en présence de chlorure d'aluminium soit aussi bref que possible.

Parahydroxyacétophénone

On dissout, dans 50 cc. de nitrobenzène, 10 gr. d'acétate de phényle et 12 gr. de chlorure d'aluminium en poudre, et on laisse deux jours à la température ordinaire. On traite ensuite par de l'acide chlorhydrique dilué et de la glace, et on extrait à l'éther. Après décantation, on agite la couche éthérée avec de la soude à 10 % ; cette solution sodique est neutralisée et on extrait la cétone hydroxylée à l'éther.

Elle distille sous 15 mm. vers 180°, avec une très légère décomposition. Le rendement en produit brut est de 40 %. Après deux cristallisations dans l'alcool et l'eau, la parahydroxyacétophénone fond à 106°.

(29) ROSEMUND et SCHNURR, *Ann.*, 1927, t. 460, p. 56.

BENZOÏNE ET DÉSOXYBENZOÏNES

Benzoïne (30)

On mélange 200 gr. d'aldéhyde benzoïque, dissoute dans 400 cc. d'alcool, et 20 gr. de cyanure de potassium, dissous dans 200 cc. d'eau, et on fait bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux. Par refroidissement, la benzoïne précipite. On la fait cristalliser dans l'alcool. Point de fusion : 137°. Rendement : 90 %.

Désoxybenzoïne (31)

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on met 75 gr. de chlorure d'aluminium et 400 cc. de benzène anhydre ; on verse lentement du chlorure d'iode phénylacétique obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide phénylacétique. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe au bain-marie. Après refroidissement, on verse sur un mélange de 500 gr. de glace et 200 gr. d'acide chlorhydrique concentré. On décante, on lave à l'eau et l'on sèche sur du chlorure de calcium. Après avoir chassé le solvant, on distille sous pression réduite. Point d'ébullition : 171° sous 15 mm.

Point de fusion : 55° (cristallisée dans l'alcool).

Les rendements varient entre 80 et 90 %.

Méthyldésoxybenzoïne (32)

On fait réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la désoxybenzoïne. Si on opère sans précautions spéciales, on obtient un mélange de méthyldésoxybenzoïne et de désoxybenzoïne. En effet, le produit fond bien à 53°, point de fusion indiqué dans la littérature, mais la courbe de vitesse d'oximation montre, par un point d'inflexion très net, que l'on a un mélange.

Si on en fait l'oxime, on obtient deux produits : l'un fondant à 122°, l'autre à 98°, point de fusion de l'oxime de la désoxybenzoïne.

Le premier, traité par de l'acide chlorhydrique au tiers, a donné la méthyldésoxybenzoïne pure fondant à 49°.

(30) GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*.

(31) *Organic Syntheses*, t. XII, p. 16

(32) MEYER, OELKERS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1888, t. 21, p. 1297.

Après différents essais, on a adopté la technique suivante, qui a été également utilisée pour les autres cétones : on fait une préparation d'alcoolate de sodium dans le toluène, puis on distille une partie du solvant pour éliminer l'excès d'alcool ; on ajoute la désoxybenzoïne et on continue la distillation du solvant pour éliminer l'alcool au fur et à mesure de sa formation, et on introduit l'iodure de méthyle. Le produit ainsi obtenu fond à 49° (cristallisé dans l'alcool).

Rendement : 90 %.

Éthyldésoxybenzoïne (33)

Le dérivé sodé de la désoxybenzoïne est traité par l'iodure d'éthyle, pendant trois heures à l'ébullition.

Point d'ébullition : 183 sous 16 mm.

Point de fusion : 58° (cristallisée dans l'alcool).

Rendement : 90 %.

Allyldésoxybenzoïne (34)

Préparée à partir du dérivé sodé de la désoxybenzoïne et du bromure d'allyle. La réaction est immédiate et se fait avec dégagement de chaleur.

Point d'ébullition : 186° sous 15 mm.

Point de fusion : 35-36°. Rendement : 95 %.

Propyldésoxybenzoïne (35)

Obtenue par hydrogénation au noir de platine de l'allyldésoxybenzoïne. L'hydrogénation, faite dans l'éther, est très rapide.

Point d'ébullition : 194° sous 17 mm.

Point de fusion : 34-35°.

Point de fusion de l'oxime : 92°.

Rendement : 95 %.

(33) JANSSEN, *Ann.*, 1888, t. 250, p. 132 ; MEYER, OELKERS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1888, t. 21, p. 1299.

(34) BUDDERBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1890, t. 23, p. 2067.

(35) BISCHOFF, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 346.

Isopropyldésoxybenzoïne (36)

Le dérivé sodé, fait comme précédemment avec 2,3 gr. de sodium, 30 cc. d'alcool et 19,6 gr. de désoxybenzoïne, a été traité par 12 gr. de bromure d'isopropyle. Après chauffage à l'ébullition pendant trois heures, on remet la même quantité de sodium, d'alcool et de bromure d'isopropyle, et on chauffe à reflux pendant huit heures.

Point d'ébullition : 181° sous 14 mm.

Point de fusion : 70-71° (cristallisé dans l'alcool).

Rendement : 90 %.

(36) TIFFENEAU, DORLENCOURT, *Ann. Chim.*, 1909, p. 255.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU PH SUR LES VITESSES D'OXIMATION

L'acidité ou la basicité, c'est-à-dire le pH, a une influence très nette sur la vitesse des réactions d'oximation.

En 1889, Auwers (37) signale que pour les cétones donnant difficilement des oximes, il est avantageux d'opérer en milieu basique ; il obtient très facilement l'oxime du camphre en employant deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, six de soude pour une de cétone, alors qu'avec l'hydroxylamine, il faut huit jours.

Barette et Lapworth (38), en étudiant l'action de la soude sur la vitesse de formation d'oxime de l'acétone, constatent que la vitesse la plus faible est obtenue avec l'hydroxylamine libre, et que si on ajoute de la soude, elle augmente d'autant plus que la quantité ajoutée est plus grande.

La contribution la plus importante à l'étude de cette question a été apportée par MM. Vavon et Anziani (39). Travaillant sur un grand nombre d'aldéhydes et de cétones, en employant deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine pour une d'aldéhyde ou de cétone et des quantités de soude variables, ils observent que l'on a bien un minimum de vitesse quand on utilise deux molécules de soude, mais aussi, que les vitesses deviennent très grandes avec moins de deux molécules ou plus de deux molécules.

Utilisant la technique décrite dans la thèse d'Anziani, nous avons vérifié que l'anomalie cinétique des aldéhydes aromatiques hydroxylés existait encore à différents pH pour les naphthaldéhydes. Nous

(37) AUWERS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 604.

(38) BARETT, LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 85.

(39) VAVON et ANZIANI, *loc. cit.*

complèterons ces résultats par ceux que Anziani a lui-même obtenus sur l'aldéhyde salicylique et la parahydroxybenzaldéhyde.

Dans le cas des aldéhydes hydroxylées, le minimum de vitesse ne se trouve pas pour deux molécules de soude, mais au voisinage de trois, par suite de la présence de la fonction phénol.

Mode opératoire. — La concentration en aldéhyde est N/20, les proportions des réactifs étant les suivantes : pour une molécule d'aldéhyde, deux de chlorhydrate d'hydroxylamine, les quantités de soude variant de 0 à 3,5 molécules. Température : 0°.

Hydroxy 2 naphhtaldéhyde

Proportions de soude : 0 ; 1,2 ; 2 ; 2,6 ; 2,8 ; 3 ; 3,2 ; 3,5.

1,2 Mol.

Temps en minutes	%
0	28
4	66
8	81
14	91
34	98

2,6 Mol.

Temps en minutes	%
0	6
5	23
12	32
25	43
45	53
85	64
125	76
195	85

2 Mol.

Temps en minutes	%
0	10
5	31
10	46
15	58
25	72
40	82
70	92

2,8 Mol.

Temps en minutes	%
0	6
5	17
12	27
20	32
40	43
75	56
115	66
180	83

3 Mol.

Temps en minutes	%
0	5
6	12
15	19
35	29
50	38
130	62
190	82

3,2 Mol.

Temps en minutes	%
0	6
5	34
10	52
15	64
25	75

3,5 Mol.

Temps en minutes	%
0	18
5	53
11	73
17	88
30	98

Hydroxy 4 naphtaldéhyde I

Proportions de soude : 0 ; 1,2 ; 2 ; 2,8 ; 3 ; 3,2.

1,2 Mol.		2 Mol.	
Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	15	0	0
5	28	30	19
10	39	60	29
15	48	105	41
22	59	165	50
32	70	255	62
45	80	375	71
70	90	495	76
230	97	1.345	90

2,8 Mol.		3 Mol.	
Temps en heures	%	Temps en heures	%
1	7	3	12
3	14	6	18
6	21	8	22
9	28	23	42
23	58		

3,2 Mol.

Temps en minutes	%
30	10
75	20
135	30
245	39
495	65

On peut résumer ces résultats en prenant les temps nécessaires à la formation de 30 % d'oxime.

Molécules de soude : 0 1,2 2 2,2 2,5 2,6 2,8 3 3,2 3,5

ALDÉHYDES.

Hydroxy 2 benzoïque :	0,3	0,3	4	5	6	—	7	5	1	—
Hydroxy 4 benzoïque.	3	4	18	18	50	—	230	180	16	5
Hydroxy 2 naphtoïque	1	0,8	5	—	—	10	17	36	5	3
Hydroxy 4 naphtoïque	30	6	60	—	—	—	570	900	135	—

En comparant les deux couples aux différents pH, on constate que le rapport des temps entre les deux isomères est toujours du même ordre de grandeur, bien que les vitesses varient beaucoup avec le pH,

ACÉTOPHÉNONES

L'oximation de l'acétophénone, de l'orthohydroxyacétophénone et de la parahydroxyacétophénone a été faite en présence de soude : 1 molécule de cétone, 2 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1,2 de soude à 35°.

Acétophénone

Temps en minutes	%
0	4
11	28
32	56
70	80
250	100

Hydroxyacétophénones :

Ortho		Para	
Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	4	0	5
14	10	17	16
60	28	48	30
140	47	103	54
255	64	170	70
520	76	300	85
1.840	92	1.100	100

En résumé, si l'on compare ces chiffres à ceux que l'on a obtenus avec l'oximation sans soude, pour 50 % d'oxime :

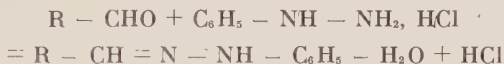
	Mol. de soude	0	1,2
Acétophénone		24	24
Orthohydroxyacétophénone		230	150
Parahydroxyacétophénone		110	100

Ces chiffres montrent bien que les différences de vitesses observées pour les hydroxyaldéhydes ne se produisent pas pour les hydroxyacétophénones.

CHAPITRE III

PHÉNYLHYDRAZONES

La phénylhydrazine réagit sur les aldéhydes et les cétones pour donner une phénylhydrazone. Avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, la formation d'une molécule de phénylhydrazone correspond à la libération d'une molécule d'acide chlorhydrique.



Le chlorhydrate de phénylhydrazine étant neutre au bleu de bromophénol, on peut suivre la réaction comme pour les oximations. Les virages sont cependant plus difficiles à observer.

CONDITIONS DANS LESQUELLES ONT ÉTÉ FAITES LES MESURES

On a pris deux molécules de chlorhydrate de phénylhydrazine pour une d'aldéhyde ou de cétone.

Les mesures ont été faites à 0° pour les aldéhydes, à 35° pour les cétones. Enfin, pour des raisons de solubilité, la concentration a été N/40 pour les aldéhydes et cétones, N/20 en chlorhydrate de phénylhydrazine, dans l'alcool à 75 %.

ALDÉHYDES

Aldéhyde benzoïque

Temps en minutes	%
0	0
3	30
6	44
10	52
20	60
35	66
120	83

Temps de la demi-réaction : 9.

Aldéhyde orthométhylbenzoïque

Temps en minutes	%
3	20
7	36
12	48
19	56
30	70
42	76
60	78
100	83

Temps de la demi-réaction : 14.

Hydroxybenzaldéhydes :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
0	60		0	0
5	80		15	14
13	93		45	24
20	100		80	32
			140	43
			210	51
			340	62
			525	71
			1.440	96

Temps de la demi-réaction : ortho 0,7 ; para 200.

Diméthyl 2.5 benzaldéhyde

Temps en minutes	%
0	0
4	10
10	23
20	36
35	45
65	55
105	64
175	79
260	87

Temps de la demi-réaction : 50.

Diméthyl 2.4 hydroxy 6 benzaldéhyde

Temps en minutes	%
1	37
3	60
12	85
31	89

Diméthyl 2.6 hydroxy 4 benzaldéhyde

Temps en minutes	%
0	0
10	15
30	30
50	40
80	48
170	63
330	84

Temps de la demi-réaction : hydroxy 2 2 ; hydroxy 4 85.

Orthovanilline

et

Vanilline

Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	65	0	0
3	85	15	13
8	92	45	23
		80	31
		140	41
		210	57
		480	72
		1.440	97

Temps de la demi-réaction : orthohydroxy 0,1 ; parahydroxy 195.

Naphtaldéhyde I

Temps en minutes	%
0	0
25	17
60	26
105	37
165	47
240	54
360	58
555	64
1.440	82

Temps de la demi-réaction : 195.

Hydroxy 2 naphtaldéhyde I

Hydroxy 4 naphtaldéhyde I

Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	57	0	0
3	70	55	20
		100	27
		180	35
		300	45
		420	53
		525	60
		1.380	87

La phénylhydrazone formée précipite ; on n'a donc pu continuer le titrage.

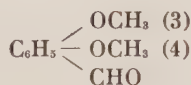
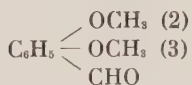
Temps de la demi-réaction : hydroxy 2. 0,7 ; hydroxy 4. 370.

Méthoxybenzaldéhydes :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
1	50		0	0
4	66		5	23
8	73		10	30
17	80		20	36
35	82		40	46
			80	61
			125	69
			200	75

Temps de la demi-réaction : ortho 1 ; para 50.

Diméthoxy 2.3 benzaldéhyde et Diméthoxy 3.4 benzaldéhyde



Temps en minutes	%	Temps en minutes	%
0	0	7	8
3	30	25	18
9	45	65	32
20	62	110	40
35	73	170	48
		245	56
		1.095	76

Temps de la demi-réaction : diméthoxy 2.3 12 ; diméthoxy 3.4 190.

Bromobenzaldéhydes :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
3	39		3	22
7	56		7	34
13	64		13	46
25	74		25	54
45	82		45	74
			95	82

Temps de la demi-réaction : ortho 5 ; para 19.

ACÉTOPHÉNONES (Température 35°)

Acétophénone

Temps en minutes	%
0	0
30	15
90	35
150	46
240	57
320	65
1.105	100

Temps de la demi-réaction : 180.

Hydroxyacétophénones :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
0	0		0	0
15	10		15	10
40	23		40	23
80	32		83	33
125	40		150	41
210	50		260	46
330	59		480	53
525	72		1.350	70
1.440	100			

Temps de la demi-réaction : ortho 210 ; para 320.

On peut résumer ces résultats en donnant les temps nécessaires à la formation de 50 % de phénylhydrazone.

RAPPORT

Aldéhyde benzoïque ..	9		
Méthyl 2.	14		
Oxy 2.	0,7	Oxy 4.	200 280
Diméthyl 2.5.	50		
Diméthyl 2.4 oxy 6. ..	2	Diméthyl 2.6 oxy 4. ..	85 42
Oxy 2 méthoxy 3.	0,1	Oxy 4 méthoxy 3.	200 2.000
Méthoxy 2.	1	Méthoxy 4.	50 50
Diméthoxy 2.3.	12	Diméthoxy 3.4.	190 16
Bromo 2.	5	Bromo 4.	19 4
Naphtoïque 1.	195		
Oxy 2 naphtoïque 1. .	0,7	Oxy 4 naphtoïque 1. .	370 530
Acétophénone	180		
Oxy 2 acétophénone .	210	Oxy 4 acétophénone .	320 1,5

On remarque encore ici cette forte influence accélératrice des groupes OH et OCH₃, observée pour les oximations. Les différences sont encore plus faciles à observer par suite de la vitesse plus faible.

Les rapports des temps pour l'obtention de 50 % de phénylhydrazone sont : 280 pour le couple ortho et parahydroxybenzaldéhyde, 2.000 pour les vanillines, 530 pour les hydroxynaphtaldéhydes.

Les mesures faites sur les deux diméthoxybenzaldéhydes ne font que confirmer les résultats obtenus avec les méthoxybenzaldéhydes dans le cas de l'oximation. Rapport des temps pour l'obtention de 50 % de phénylhydrazone : 50 pour le couple ortho et paraméthoxybenzaldéhydes, 16 pour la diméthoxy 2.3 et la diméthoxy 3.4 benzaldéhyde.

Pour les acétophénones, les différences sont toujours très faibles.

Pour les aldéhydes halogénées, le dérivé ortho réagit toujours plus vite que la benzaldéhyde, le dérivé para, moins vite.

PRÉPARATIONS

Diméthoxy 2.3 benzaldéhyde (40)

On dissout à chaud 50 gr. d'orthovanilline dans 100 cc. d'alcool méthylique, puis on ajoute 13 gr. de soude dissoute dans très peu d'eau. La précipitation du dérivé sodé jaune est presque instantanée ; on l'essore et on transvase dans un ballon. Après l'avoir au préalable chauffé au bain-marie, on introduit 40 gr. de sulfate de méthyle en agitant. On ajoute ensuite par petites quantités de la soude concentrée, puis 40 gr. de sulfate de méthyle, en veillant à ce que la solution soit toujours alcaline.

On dilue et on extrait à l'éther. Après avoir éliminé le solvant, le produit se prend en masse. On le purifie par trois cristallisations dans l'alcool.

Point de fusion : 52-53°.

Poids d'aldéhyde obtenu : 40 gr.

Diméthoxy 3.4 benzaldéhyde (41)

On dissout 50 gr. de vanilline dans 150 gr. d'alcool méthylique ; on ajoute 14 gr. de soude dissoute dans aussi peu d'eau que possible,

(40) NOELTING, *Ann. Chim.*, 1910 (8), t. 19, p. 491.

(41) PERKIN, ROBINSON, *J. chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1079.

puis, dans le mélange chauffé au bain-marie, 50 gr. de sulfate de méthyle. On répète l'opération avec 10 gr. de soude et 30 gr. de sulfate de méthyle, et on laisse une demi-heure à l'ébullition. On a obtenu 45 gr. de produit que l'on a purifié, comme son isomère, par des cristallisations dans l'alcool.

Point de fusion : 42-43°.

INFLUENCE DU p^H

SUR LES VITESSES DE FORMATION DE PHÉNYLHYDRAZONES

Comme dans le cas des oximes, le p^H a une influence sur la vitesse, mais les rapports des temps entre les isomères ortho et para sont toujours du même ordre.

On a fait réagir la phénylhydrazine au lieu de son chlorhydrate.

CONDITIONS ET MÉTHODES DE TITRAGE

On a opéré sur 1/400^e de molécule-gramme d'aldéhyde, 1/200^e de phénylhydrazine, pour un volume de 100 cc. (25 cc. d'eau, le reste en alcool absolu). La température étant de 0°.

La prise de 10 cc. est mise dans un petit décanteur contenant 15 cc. de benzène refroidi. On agite et on ajoute 12 cc. d'acide chlorhydrique N/20 et 20 cc. d'eau. La solution aqueuse est décantée et on reprend par 3 cc. d'acide chlorhydrique N/20, puis par 20 cc. d'eau. Les solutions aqueuses de ces trois décantations sont mélangées et titrées à la soude N/20 en présence de bleu de bromophénol.

Hydroxybenzaldéhydes :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
0	10		0	3
5	64		5	18
15	83		10	28
30	93		20	39
80	98		35	54
			60	69
			120	86
			180	98
			240	100

Méthoxybenzaldéhydes :

Ortho		et	Para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
0	32		0	4
5	86		6	23
12	100		15	36
			30	50
			45	60

précipitation de la phénylhydrazone formée.

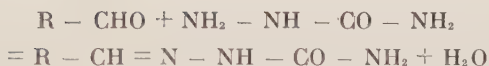
En résumé, il faut, pour obtenir 50 % de phénylhydrazone :

- 4 minutes pour l'aldéhyde orthohydroxybenzoïque ;
- 35 minutes pour l'aldéhyde parahydroxybenzoïque ;
- 1 minute pour l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque ;
- 30 minutes pour l'aldéhyde paraméthoxybenzoïque.

Ces chiffres confirment à nouveau les premiers résultats et montrent que, quel que soit le pH, les écarts de vitesse entre les isomères ortho et para sont toujours grands et de même sens ; la réactivité de chacun d'eux variant avec le pH.

CHAPITRE IV

SEMICARBAZONES



Le titrage acidimétrique n'est pas possible à cause de la trop faible basicité de la semicarbazide ; on a suivi la réaction au moyen de l'iode.

Bartlett (42) indique que la semicarbazide absorbe quantitativement l'iode suivant l'équation :



avec une vitesse assez grande dans un milieu tampon pH 7., pour que cela permette le dosage de ce réactif.

Anziani (43), utilisant cette méthode pour suivre des réactions de formation de semicarbazones, constata que ces dernières sont attaquées par l'iode. Il évite la difficulté en travaillant avec le chlorhydrate de semicarbazide, soluble dans l'eau, et en extrayant la semicarbazone avec de l'éther.

Nous avons opéré de la même façon en extrayant la semicarbazone formée une première fois avec 10 cc. de benzène, une deuxième fois avec 5 cc. ; la solution benzoïque est lavée avec 5 cc. d'eau ; on titre la solution aqueuse contenant la semicarbazide sous forme de chlorhydrate, par de l'iode en excès en présence d'un tampon pH 7,5 et de l'hyposulfite.

(42) BARTLETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1908, t. 54. p. 2853.

(43) ANZIANI, *Thèse de doctorat*, Nancy 1936.

TAMPON.

Le tampon pH 7,5 est formé par une solution de 100 gr. de phosphate disodique et 15 gr. de phosphate monopotassique dans un litre d'eau ; 30 cc. de cette solution sont utilisés pour chaque titrage.

CONDITIONS DES MESURES

On a pris 1/400° de molécule-gramme d'aldéhyde, 1/200° de molécule de chlorhydrate de semicarbazide pour un volume de 100 cc. (25 cc. d'eau, le reste en alcool absolu).

Température : 0°.

Aldéhyde orthohydroxybenzoïque

Temps en minutes	Cc. Iode N/20	Cc. Hyposulfite	%
0	25	9,9	49
3	25	12,5	75
3	25	14,1	91
33	25	15	100

Aldéhyde parahydroxybenzoïque

Temps en minutes	Cc. Iode N/20	Cc. Hyposulfite N/20	%
0	25	7,25	22,5
6	25	8,4	34
12	25	9,7	47
24	25	10,9	59
44	25	11,7	67
90	25	12,8	98
195	25	14,8	98

Aldéhyde orthométhoxybenzoïque

Temps en minutes	Cc. Iode N/20	Cc. Hyposulfite N/20	%
0	25	9,6	46
4	25	12,1	71
10	25	13,9	89
26	25	14,3	98

Aldéhyde paraméthoxybenzoïque

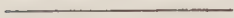
Temps en minutes	Cc. Iode N/20	Cc. Hyposulfite N/20	%
0	25	6	10
4	25	7,5	25
11	25	9,3	43
21	25	10,8	58
45	25	12,8	78
77	25	14,1	91
162	25	15,1	(101)

Les temps nécessaires à la formation de 50 % de semicarbazone sont les suivants :

- 1 minute pour l'orthohydroxybenzaldéhyde ;
- 15 minutes pour la parahydroxybenzaldéhyde ;
- 1 minute pour l'orthométhoxybenzaldéhyde ;
- 14 minutes pour la paraméthoxybenzaldéhyde.

Comme pour les mesures précédentes, les différences entre aldéhydes hydroxylées et méthoxylées sont très faibles.

Par contre, les différences de réactivité sont toujours très grandes entre les isomères ortho et para.



CHAPITRE V

BASES DE SCHIFF

La plupart des aldéhydes se condensent avec les amines primaires pour donner des bases de Schiff, suivant l'équation :



Pour suivre cette réaction, nous avons essayé de titrer soit l'aldéhyde, soit l'amine, en nous basant sur la stabilité suffisante de la base de Schiff formée vis-à-vis des réactifs nécessaires au titrage.

DOSAGE DE L'AMINE

On traite le mélange d'amine, d'aldéhyde et de base de Schiff par un excès d'acide chlorhydrique ; on extrait au chloroforme et on titre l'excès d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse au moyen de soude, en présence de bleu de bromophénol.

On a obtenu les résultats suivants avec la diphenyléthylamine (*) et quelques aldéhydes :

Aldéhyde orthohydroxybenzoïque

Temps en minutes	Cc. HCl N/20	Cc. NaOH N/20	%
0	20	10	0
7	20	12,4	24
17	20	14,7	47
50	20	16,1	61
98	20	16,6	66
180	20	17,2	72

(*) Cette amine a été utilisée à cause de sa constance de dissociation, qui permettait un dosage facile au bleu de bromophénol.

Elle avait été préparée pour des recherches non mentionnées ici.

Aldéhyde parahydroxybenzoïque

Temps en heures	Cc. HCl N/20	Cc. NaOH N/20	%
0	20	10	0
0	20	10,4	4
3	20	10,8	8
6	20	11,15	11,5
9	20	11,4	14
24	20	12,1	21

Benzaldéhyde et Orthométhoxybenzaldéhyde

Temps en heures	%	Temps en heures	%
0	0	0	0
4	2	4,5	12
7	5	8	16
22	10	24	22
50	10	32	22

Ces résultats sont *inutilisables* parce que l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique est trop importante. S'ils ne permettent pas de mettre en évidence la réactivité des aldéhydes, ils montrent cependant les très grandes différences des vitesses d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique.

DOSAGE DE L'ALDÉHYDE

La prise d'essai est mise dans un décanteur contenant 15 cc. de chloroforme ; on traite par un excès d'acide chlorhydrique et on dose l'aldéhyde dans la solution chloroformique en ajoutant du chlorhydrate d'hydroxylamine et en évaporant la plus grande partie du chloroforme.

Comme dans le cas précédent, on observe des équilibres très bas : 22 % pour l'aldéhyde benzoïque, 30 % pour la paraméthoxybenzaldéhyde, 40 % pour l'orthovanilline, dus à une hydrolyse de la base de Schiff.

Nous avons fait différents essais avec l'aniline : la benzilidène aniline, traitée par du chloroforme et de l'acide chlorhydrique comme dans le titrage précédent, redonne immédiatement 68 % d'aldéhyde benzoïque ; la réaction de formation de base de Schiff se serait arrêtée vers 32 %. Les résultats sont analogues pour l'ortho et la paratoluidine.

Devant ces échecs successifs, nous avons employé la méthode polarimétrique pour suivre la réaction.

L'amine active à utiliser devait avant tout être facile à obtenir ; de plus, le groupe NH_2 devait être assez voisin du carbone asymétrique pour que, par suite de la proximité de la double liaison $\text{C} = \text{N}$ et de ce carbone asymétrique, la base de Schiff eût un pouvoir rotatoire nettement différent de celui de l'amine.

La l-Menthylamine nous a donné des résultats très satisfaisants.

La méthode polarimétrique peut cependant apporter de gros inconvénients ; on sait, et on le verra dans la deuxième partie, que certains corps actifs ont des pouvoirs rotatoires très variables suivant la concentration. Si un tel fait s'était présenté ici, la comparaison des amines en eut été compliquée. Fort heureusement, il n'en est pas ainsi, ceci résulte des mesures de pouvoirs rotatoires des bases de Schiff à différentes concentrations et se trouve confirmé par les valeurs concordantes de la constante de réaction, calculée d'après nos mesures de rotation.

D'après son équation $\text{R} - \text{CHO} + \text{R}'\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{R} - \text{CH} = \text{NR}' + \text{H}_2\text{O}$, la réaction est bimoléculaire, et si la réaction inverse a une vitesse très faible, c'est-à-dire si l'équilibre n'est pas inférieur à 95 %, on

pourra calculer la constante d'après l'expression
$$K = \frac{1}{T} \frac{x}{a(a-x)}$$
,

les concentrations étant les mêmes en aldéhyde et en amine (a).

CONDITIONS DES MESURES

Concentration N/20 pour chacun des deux réactifs, dans l'alcool absolu ; température 17-18° (très rares écarts entre ces deux limites).

Les lectures ont été faites avec la radiation verte du mercure. Les pourcentages ont été calculés d'après la loi de proportionnalité, après avoir déterminé au préalable le pouvoir rotatoire de l'amine et celui de la base de Schiff dans le solvant utilisé.

$$\text{Pourcentage au temps } t : \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0} \times 100$$

α : rotation au temps t

α_0 : rotation de l'amine

α_∞ : rotation de la base de Schiff

REMARQUE. — La constante n'a pas été calculée pour les temps inférieurs à 5 minutes, car la lecture polarimétrique n'étant pas instan-

tanée, l'erreur sur le temps est forte; de même pour les pourcentages au delà de 90 %, l'influence de la réaction inverse se fait sentir et la valeur de K n'a plus aucune signification.

Aldéhyde benzoïque

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
2	1° 00'	5,5	—
5	1° 18'	14	—
7	1° 30'	19,5	17
12	1° 48'	29	16
18	2° 06'	36	15,5
26	2° 24'	44,5	15
35	2° 40'	51,5	16
45	2° 54'	58,5	15
65	3° 14'	67,5	16
95	3° 30'	75	16
160	3° 48'	83	15
265	4° 00'	89	15
1.190	4° 22'	99	—

Aldéhyde orthohydroxybenzoïque

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
2	3° 48'	85	—
4	4° 00'	90	1125
6	4° 04'	92	—
1.440	4° 14'	97	—

Aldéhyde parahydroxybenzoïque

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
1	0° 58'	4,1	—
4	1° 04'	6,7	—
10	1° 20'	14	8
20	1° 38'	21,5	6,5
30	1° 52'	27,5	6,5
40	2° 02'	34	6,5
70	2° 34'	45,5	6
118	3° 02'	58	6
130	3° 16'	64	7
223	3° 40'	74	6,5
1.130	4° 20'	91,5	—

Aldéhyde hydroxy 2 méthoxy 3 benzoïque

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
2	4° 10'	84	—
4	4° 20'	88	915
109	4° 28'	91,5	—

Aldéhyde hydroxy 4 méthoxy 3 benzoïque

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
2	0° 58'	5	—
5	1° 04'	8	—
10	1° 12'	12	6,5
15	1° 18'	15	5,5
25	1° 30'	21,5	5,5
35	1° 42'	27,5	5,5
45	1° 52'	32,5	5,5
55	2° 02'	38	5,5
65	2° 12'	43	6
90	2° 28'	51	6
135	2° 48'	61	6
195	3° 08'	71,5	6,5
285	3° 24'	79,5	7
1.180	4° 00'	98	—

Méthoxy 2 benzaldéhyde

Temps en minutes	α 546	%	K $\times 10^4$
2	1° 20'	14,5	—
4	1° 40'	23,5	—
6	1° 58'	32	39
8	2° 16'	40	41,5
11	2° 34'	48,5	42
14	2° 46'	54	41,5
18	2° 58'	59,5	40,5
26	3° 14'	67	39,5
34	3° 26'	71,5	37
48	3° 40'	79	39
78	3° 54'	85,5	36
213	4° 08'	91,5	—

Méthoxy 4 benzaldéhyde

Temps en minutes	γ 546	%	K $\times 10^4$
2	0° 58'	4	—
6	1° 10'	9,5	8,5
14	1° 28'	18	7,5
26	1° 50'	28	7,5
40	2° 08'	36	7
58	2° 30'	46	7,5
80	2° 46'	53	7
112	3° 06'	62	7,5
241	3° 42'	78	7,5
1.181	4° 20'	95,5	—
1.611	4° 20'	95,5	—

En résumé, voici les temps nécessaires pour obtenir 50 % de base de Schiff :

Aldéhyde benzoïque	32
hydroxy 2 benzoïque	1
hydroxy 4 benzoïque.....	83
hydroxy 2 méthoxy 3 benzoïque.....	1
hydroxy 4 méthoxy 3 benzoïque.....	83
méthoxy 2, benzoïque.....	12
méthoxy 4 benzoïque.....	70

Ces résultats sont analogues à ceux qui ont été donnés pour les réactions précédentes.

REMARQUE. — Pour les aldéhydes dont la vitesse n'est pas excessivement grande et reste mesurable, la constante de réaction bimoléculaire se vérifie bien, excepté pour l'orthométhoxybenzaldéhyde, pour laquelle les résultats sont médiocres. Il faut noter que la vitesse de réaction de cette dernière aldéhyde est encore assez grande ; la précision d'une lecture polarimétrique dépend beaucoup du temps que l'on a pour la faire et, pour l'orthométhoxybenzaldéhyde, il en résulte une erreur sur le temps et sur la rotation lue. L'erreur possible calculée d'après ces données est de l'ordre des différences observées sur les valeurs de K.

PRÉPARATION DES AMINES

Diphényléthylamine (44)

Par hydrogénation au sodium et à l'alcool de l'oxime de la désoxybenzoïne. Elle distille à 172° sous 16 mm. et a été purifiée par deux cristallisations de son chlorhydrate dans l'alcool absolu et l'éther anhydre. Le chlorhydrate fond vers 250° et le dérivé acétylé à 145°.

I-Menthylamine

Elle a été obtenue par hydrogénation par le sodium et l'alcool de l'oxime de la menthone. Nous nous sommes inspirés de la technique décrite par Chilouet (45).

(44) LEUCKART, JANSSEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 1409.

(45) CHILOUET, *Thèse de doctorat*, Nancy 1936.

Préparation de la menthone

On introduit 45 gr. de menthol dans le mélange sulfochromique suivant : 60 gr. de bichromate de sodium, 50 gr. d'acide sulfurique et 300 cc. d'eau. On porte le mélange à 50-55° pendant une demi-heure en agitant, on extrait à l'éther, on lave à la soude diluée à 5 % et à l'eau. La menthone distille à 102° sous 25 mm. Rendement : 90 %.

Oxime de la menthone

Cette oxime est fragile ; il peut se produire une isomération en isomenthone ; on emploie, pour l'éviter, le bicarbonate de soude, pour neutraliser l'acide sulfurique produit par l'action du sulfate d'hydroxylamine.

On dissout 30 gr. de menthone dans 90 cc. d'alcool d'une part, et d'autre part, 22 gr. de sulfate d'hydroxylamine et 18 gr. de bicarbonate de soude dans 50 ou 60 cc. d'eau. On mélange les deux solutions, on agite et on termine la réaction en chauffant au bain-marie. Après refroidissement dans la glace, on précipite l'oxime par l'eau. Rendement : 90 %.

Après trois cristallisations dans l'alcool, l'oxime a les constantes suivantes. Fusion : 57-58°.

$$\left[\alpha \right]_{578}^{18} : -41^{\circ}, 52' \quad (5 \% \text{ dans l'alcool}).$$

Il n'est cependant pas nécessaire de la purifier si soigneusement pour l'hydrogéner ; une seule cristallisation dans l'alcool a été suffisante.

Hydrogénation

Elle a été faite dans l'alcool absolu avec trois fois la quantité théorique de sodium nécessaire ; la quantité d'alcool employée était dix fois en poids celle de l'oxime.

La menthylamine est assez facilement entraînable ; on emploie un réfrigérant descendant ; l'alcool distille, entraînant un peu d'amine qui est recueillie et remise dans le ballon où se fait la réduction. Celle-ci terminée, on reprend par l'eau et l'acide sulfurique pour neutraliser l'amine (pratiquement, on ajoute de l'acide jusqu'au virage jaune du bleu de bromophénol). On chasse l'alcool sous pression réduite, on reprend par la soude et on extrait à l'éther.

La solution éthérée est séchée par de la soude en pastilles et traitée par une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre.

Le chlorhydrate ainsi obtenu contient environ 90 % de chlorhydrate de menthylamine pur. On le purifie par trois cristallisations dans l'eau.

Voici la marche de la purification suivie au polarimètre :

Chlorhydrate brut 5 % dans le chloroforme sous 20 % _m				α_{540} : — 5°13
1 cristallisation	—	—	—	α_{540} : — 5°16
2 cristallisations	—	—	—	α_{540} : — 5°40
3 cristallisations	—	—	—	α_{578} : — 4°86
				α_{540} : — 5°46
				α_{436} : — 8°93

La température étant 18°.

Ces derniers chiffres donnent les rotations du chlorhydrate pur, une nouvelle cristallisation donnant les mêmes valeurs.

$$\begin{aligned} \left[\gamma \right]_{578}^{18} &: -48^{\circ}, 6 \\ \left[\gamma \right]_{540}^{18} &: -54^{\circ}, 6 \\ \left[\alpha \right]_{480}^{18} &: -89^{\circ}, 3 \end{aligned}$$

Le chloroforme utilisé pour ces mesures était simplement distillé, c'est-à-dire qu'il contenait de l'alcool. Avec le chloroforme pur, distillé sur anhydride phosphorique, qui nous a servi à faire des mesures de vitesses de réaction, on a les pouvoirs rotatoires spécifiques suivants :

$$\begin{aligned} \left[\gamma \right]_{579}^{18} &: 49^{\circ}, 3 \\ \left[\alpha \right]_{540}^{18} &: -55^{\circ}, 6 \\ \left[\gamma \right]_{436}^{15} &: -91, 6 \end{aligned}$$

Si les cristallisations dans l'eau sont bien conduites, on obtient des rendements en chlorhydrate pur, calculés à partir de l'oxime, de 35 à 40 %.

La menthylamine distille à 89° sous 15 mm. Elle est très facilement attaquable par le gaz carbonique de l'air ; on l'a toujours mise immédiatement en solution dès son obtention.

$$\begin{aligned} \left[\alpha \right]_{579}^{22} &: -46^{\circ}, 4 \\ \left[\alpha \right]_{540}^{22} &: -52^{\circ} 7 \end{aligned}$$

En solution N/20 dans l'alcool, on a les pouvoirs rotatoires moléculaires suivants :

$$\begin{aligned} \left[M \right]_{579}^{19} &: -73^{\circ} \\ \left[M \right]_{510}^{19} &: -80^{\circ} \\ \left[M \right]_{430}^{19} &: -130^{\circ} \end{aligned}$$

Tous ces chiffres coïncident presque parfaitement avec ceux qu'a donnés Chilouet.

BASES DE SCHIFF

On les a obtenues en mélangeant des quantités équimoléculaires de menthylamine et d'aldéhyde dans l'alcool. Une deuxième cristallisation a suffi pour les avoir rigoureusement pures.

Elles ont des pouvoirs rotatoires moléculaires très différents de celui de la menthylamine, dans les mêmes conditions.

Deux de ces bases de Schiff ont déjà été décrites par Robertson (46) ; la benzilidène - menthylamine et la salicylidène - menthylamine.

Benzylidène 1-menthylamine

On l'a obtenue sous forme de cristaux blancs.

Point de fusion : 69-70°.

$$\begin{aligned} \left[M \right]_{579}^{19} &: -327^{\circ} \\ \left[M \right]_{549}^{19} &: -440^{\circ} && \text{En solution N/20 dans l'alcool.} \\ \left[M \right]_{430}^{19} &: -870^{\circ} \end{aligned}$$

Salicylidène 1-menthylamine

Cristallise sous forme d'aiguilles jaunes.

Point de fusion : 57-58°.

$$\begin{aligned} \left[M \right]_{579}^{19} &: -366^{\circ} \\ \left[M \right]_{430}^{19} &: -420^{\circ} && \text{En solution N/20 dans l'alcool.} \end{aligned}$$

(46) ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 2223.

Robertson donne les constantes suivantes pour ces deux bases :

Benzylidène 1-menthylamine : Fusion 69-70° $[\alpha]_D : -132^\circ 5$

Salicylidène 1-menthylamine : Fusion 57-58° $[\alpha]_D : -119^\circ 2$

Hydroxy 4 benzylidène 1-menthylamine

Cristallise dans l'alcool sous forme de cristaux blancs ; peu soluble dans le chloroforme, le nitrobenzène et le toluène ; sa solution dans l'alcool benzylique est jaune clair. Elle devient beaucoup plus soluble dans le chloroforme et le toluène si on ajoute des traces d'alcool. Point de fusion : 207°.

$$\left[M \right]_{278}^{25} : -400^\circ$$

$$\left[M \right]_{240}^{18} : -477^\circ. \text{ En solution N/20 dans l'alcool.}$$

$$\left[M \right]_{436}^{18} : -940^\circ$$

ANALYSE. — Trouvé C % : 79,02 ; H % : 9,98 ; N % : 5,30.

Calculé C % : 78,76 ; H % : 9,65 ; N % : 5,40.

Hydroxy 2 méthoxy 3 benzylidène 1-menthylamine

Cristallise en aiguilles jaune foncé. Point de fusion : 106-107°.

$$\left[M \right]_{578}^{18} : -407^\circ$$

En solution N/20 dans l'alcool.

$$\left[M \right]_{436}^{18} : -480^\circ.$$

ANALYSE. — Trouvé C % : 75,38 ; H % : 9,43 ; N % : 4,80.

Calculé C % : 74,74 ; H % : 9,34 ; N % : 4,84.

Hydroxy 4 méthoxy 3 benzylidène 1-menthylamine

Cristallise dans l'alcool sous forme de poudre microcristalline jaune clair. Ses solutions sont jaunes dans l'alcool et le chloroforme, incolores dans le dioxane et le toluène.

Point de fusion : 90°.

$$\left[M \right]_{578}^{18} : -340^\circ$$

En solution N/20 dans l'alcool.

$$\left[M \right]_{540}^{18} : -407^\circ.$$

ANALYSE. — Trouvé C % : 74,33 ; H % : 9,27 ; N % : 4,71.

Calculé C % : 74,74 ; H % : 9,34 ; N % : 4,84.

Méthoxy 2 benzyldène 1-menthylamine

Cristallise en aiguilles blanches. Point de fusion : 101°.

$$\begin{aligned} \left[M \right]_{578}^{18} &: -390^{\circ} \\ \left[M \right]_{549}^{18} &: -443^{\circ}. \text{ En solution N/20 dans l'alcool.} \\ \left[M \right]_{490}^{18} &: -880^{\circ} \end{aligned}$$

ANALYSE. — Trouvé C % : 79,03 ; H % : 10,2 ; N % : 5,11.
Calculé C % : 79,10 ; H % : 9,89 ; N % : 5,17

Méthoxy 4 benzyldène 1-menthylamine

Cristallise en aiguilles blanches. Point de fusion : 121°.

$$\begin{aligned} \left[M \right]_{578}^{18} &: -387^{\circ} \\ \left[M \right]_{549}^{18} &: -450^{\circ}. \text{ En solution N/20 dans l'alcool.} \\ \left[M \right]_{490}^{18} &: -900^{\circ} \end{aligned}$$

ANALYSE. — Trouvé C % : 79,08 ; H % : 9,90 ; N % : 5,10.
Calculé C % : 79,10 ; H % : 9,89 ; N % : 5,17.

CHAPITRE VI

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

Pour comparer les vitesses d'hydrogénation des aldéhydes, il ne pouvait être question d'une hydrogénation séparée de chacune des aldéhydes.

En effet, si l'hydrogénation catalytique par le platine se prête aisément à des mesures de volume qui permettent de suivre la réaction en fonction du temps, ces mesures ne renseignent pas *a priori* sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle s'hydrogène la substance mise en œuvre.

La vitesse globale mesurée est la résultante de trois phénomènes successifs (47) : 1° La dissolution de l'hydrogène au sein du liquide et sa diffusion jusqu'à la surface du platine ; 2° l'hydrogénation proprement dite ; 3° l'évaporation de l'hydrure formé à la surface du platine et sa diffusion vers la masse du liquide.

La facilité plus grande d'hydrogénation n'entraîne donc pas forcément une vitesse globale plus grande ; celle-ci peut n'être, dans certains cas, que la vitesse de diffusion de l'hydrogène.

La difficulté est tournée en utilisant un témoin. Chacune des aldéhydes hydroxylées a été mélangée à l'aldéhyde benzoïque, molécule à molécule. On a fixé moins d'une molécule d'hydrogène et on a déterminé la façon dont l'hydrogène s'est partagé. La substance est d'autant plus facile à hydrogéner que le pourcentage d'hydrogène fixé par elle est plus élevé.

(47) VAVON, *Thèse de doctorat*, p. 89.

PRINCIPE ET TECHNIQUE DU DOSAGE

On extrait l'aldéhyde-phénol à la soude, et la benzaldéhyde au chloroforme.

On prend 5 cc. du mélange, que l'on verse dans un petit décanteur contenant 5 cc. de soude et 5 cc. de chloroforme (pur et sans action sur le chlorhydrate d'hydroxylamine). On agite, on décante et on traite de nouveau la solution aqueuse par 5 cc. de chloroforme. La solution chloroformique est lavée par 3cc. de soude, puis deux fois par 5 cc. d'eau. L'aldéhyde benzoïque se trouve dans le chloroforme, l'hydroxybenzaldéhyde dans l'eau

On neutralise la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique N en présence de bleu de bromophénol, on rectifie ensuite par de la soude N/20. On ajoute 2 cc. d'une solution 2 N de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 cc. d'alcool. Après quelques instants, on titre à la soude N/20, la solution ayant été étendue par 100 cc. d'eau.

On traite la solution chloroformique de la façon suivante : on verse 2 cc. de chlorhydrate d'hydroxylamine 2 N et 10 cc. d'alcool, on met le tout dans un grand bécher de 500 cc., avec quelques grains de ponce et on chasse le chloroforme, en le plaçant sur un bain-marie. Après complète évaporation du chloroforme, on titre à la soude N/20 en présence de bleu de bromophénol, la solution ayant été étendue par 200 cc. d'eau.

La précision de chaque mesure a pu être vérifiée, en faisant un deuxième prélèvement et en titrant l'aldéhyde totale (aldéhyde benzoïque + aldéhyde hydroxylée). Les chiffres que l'on donne plus loin montrent que cette précision est suffisante ; la somme des titrages des deux solutions n'étant différente du volume du titrage de l'aldéhyde total de plus de 1 %.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

On a cherché à tracer une courbe en hydrogénant des solutions dans l'alcool contenant 1/10 de molécule-gramme par litre en chacune des deux aldéhydes. Le volume total étant de 446 cc., la lecture des volumes ne correspondait pas à la quantité d'aldéhyde hydrogénée, par suite de la dissolution de l'hydrogène dans le solvant.

On a été amené à travailler avec une quantité plus faible d'alcool éthylique, et à ne faire qu'une seule détermination après avoir fixé moins de la moitié de la quantité d'hydrogène nécessaire.

HYDROGÉNATION DU MÉLANGE D'ALDÉHYDES BENZOÏQUE ET ORTHOHYDROXYBENZOÏQUE

5,44 grammes d'aldéhyde orthohydroxybenzoïque

4,73 grammes d'aldéhyde benzoïque,

pour un volume de 100 cc. (alcool à 95 %).

On a fait deux prélèvements avant d'hydrogéner : l'un donne le pourcentage de chacune des aldéhydes, l'autre le pourcentage d'aldéhyde totale, puis deux après avoir fixé 800 cc. d'hydrogène. Les prélèvements étant de 5 cc., il reste 90 cc. de la solution au départ, soit 1.900 cc. d'hydrogène à fixer si l'on voulait transformer totalement les deux aldéhydes en alcool.

Temps	Volume d'H en cc.
1 m. 20 s.	100
3 m. 20 s.	200
5 m. 45 s.	300
8 m. 45 s.	400
12 m. 30 s.	500
16 m. 30 s.	700
26 m. 30 s.	800

Dosage initial

1° Aldéhyde totale : 22,2 cc. de soude N/5 ;

2° a) Aldéhyde soluble dans le chloroforme : 21,9 cc. de soude N/10 ;

b) Aldéhyde soluble dans la soude : 22,2 cc. de soude N/10.

Dosage après hydrogénation

1° Aldéhyde totale : 13,9 cc. de soude N/5 ;

2° a) Aldéhyde soluble dans le chloroforme : 9,9 cc. de soude N/10 ;

b) Aldéhyde soluble dans la soude : 17,4 cc. de soude N/10.

Ce qui correspond à une hydrogénation de 21,6 % d'aldéhyde orthohydroxybenzoïque et de 56,7 % d'aldéhyde benzoïque.

HYDROGÉNATION DU MÉLANGE D'ALDÉHYDES BENZOÏQUE ET PARAHYDROXYBENZOÏQUE

5,44 grammes d'hydroxyaldéhyde,
4,73 grammes de benzaldéhyde
dans 100 cc. d'alcool à 95 %.

Temps	Volumes d'H fixé en cc.
1 m. 45 s.	100
4 m.	200
7 m. 15 s.	300
11 m. 15 s.	400
16 m.	500
21 m. 30 s.	600
28 m.	700
37 m. 30 s.	800

Dosage initial

1° Aldéhyde totale : 22,25 cc. de soude N/5 ;

2° a) Aldéhyde soluble dans le chloroforme : 21,8 cc. de soude N/10 ;

b) Aldéhyde soluble dans la soude : 22,2 cc. de soude N/10.

Dosage après hydrogénation

1° Aldéhyde totale : 13,45 cc. de soude N/5 ;

2° a) Aldéhyde soluble dans le chloroforme : 7,8 cc. de soude N/10 ;

b) Aldéhyde soluble dans la soude : 19,2 cc. de soude N/10.

Ce qui correspond à une hydrogénation de 64,4 % d'aldéhyde benzoïque et 13,5 % d'aldéhyde parahydroxybenzoïque.

CONCLUSION. — L'aldéhyde benzoïque s'hydrogène plus rapidement que les deux hydroxybenzaldéhydes étudiées. Les constantes de vitesses calculées pour une réaction du premier ordre, par rapport aux aldéhydes, sont entre elles comme : aldéhyde benzoïque, 7 ; ortho-hydroxybenzoïque, 2 ; parahydroxybenzoïque, 1.

CHAPITRE VII

OXYDATION PAR L'ACIDE CHROMIQUE

L'oxydation par l'acide chromique est une réaction qui n'est pas sensible à l'empêchement stérique. MM. Vavon et Zaremba (48) ont mesuré des vitesses de réaction sur le couple dibutylcarbinol



et dipseudobutylcarbinol



Pour l'éthérification par l'anhydride acétique, le rapport des vitesses entre les deux isomères est de 36 ; pour la saponification des phtalates, il est de 400.

La vitesse de réaction avec l'acide chromique est presque la même pour les deux isomères, le rapport des vitesses étant de 1,2.

Les mesures d'oxydation faites sur les aldéhydes benzoïque, ortho et parahydroxybenzoïque, montrent que le dérivé ortho substitué réagit plus vite que le dérivé para substitué, mais que les différences sont bien moindres que celles que nous avons observées pour les vitesses de formation d'oximes, phénylhydrazones, semicarbazones et bases de Schiff.

(48) VAVON et ZAREMBA, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1853.

TECHNIQUE DES DOSAGES

Ces mesures ont été faites dans l'acide acétique. Il est indispensable d'employer de l'acide acétique très pur et surtout exempt d'aldéhydes et d'alcools. On y parvient en le distillant en présence de CrO_3 , sous pression légèrement réduite.

La marche à suivre est la suivante : on oxyde une quantité connue d'aldéhyde par une quantité connue d'acide chromique.

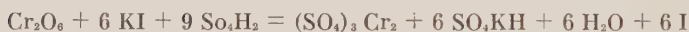
Au bout d'un temps déterminé, on dose l'acide chromique qui n'a pas réagi et, pour cela, on ajoute à la prise d'essai un excès d'iodure de potassium et un grand excès d'acide sulfurique, et on titre l'iode libéré.

Schubert (49), qui a étudié ce titrage avec $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, a montré qu'avec les quantités théoriques, la réaction était lente et s'arrêtait à 90° :

avec deux fois la quantité théorique, la réaction est totale en 144 heures

—	cinq	—	—	—	—	14 heures
—	dix	—	—	—	—	3 heures

Il en est de même pour l'acide chromique.



Les résultats sont satisfaisants avec deux fois la quantité théorique en iodure de potassium et dix fois la quantité théorique en acide sulfurique.

L'iode est titré à l'hyposulfite, en présence de quelques gouttes de benzène, qui est légèrement coloré quand il reste une trace d'iode.

CONDITION DES MESURES

On a opéré avec une concentration N/20 en aldéhyde et acide, la température étant de 18° , puis avec une concentration N/40 en aldéhyde et acide, la température étant de 35° .

49) SCHUBERT, Z. angew. Chem., 1900, p. 114,

CONCENTRATION N/20

Orthohydroxybenzaldéhyde

Temps en minutes	Cc. Hyposulfite N/20	%
0	9,8	2
5	8,6	16
15	7,1	29
25	6,4	36
55	5,5	45
130	4,3	57
230	3,2	68
350	2,6	74
2.840	0,6	94

Parahydroxybenzaldéhyde

Temps en minutes	Cc. Hyposulfite N/20	%
0	9,9	1
6	9,3	7
20	8,3	17
45	7,5	25
120	6,0	40
360	6,0	40
1.440	2	80

CONCENTRATION N/40

Benzaldéhyde

Temps en minutes	%
1	9
10	37
16	44,5
25	52,5
45	61,5
85	70
160	75
425	81,5
1.440	87

Hydroxybenzaldéhydes

ortho		et	para	
Temps en minutes	%		Temps en minutes	%
1	16		1	7
5	38		6	27,5
10	45,5		13	39
25	61,5		23	52
50	75		35	60
170	87		60	68,5
1.080	96		100	75
			325	82,5
			1.380	88

L'aldéhyde salicylique, pour les deux concentrations, s'oxyde plus rapidement que la parahydroxybenzaldéhyde. Les temps nécessaires à la demi-réaction sont les suivants, pour la concentration N/40 :

- 21 pour l'aldéhyde benzoïque.
- 11 pour l'aldéhyde orthohydroxybenzoïque.
- 21 pour l'aldéhyde parahydroxybenzoïque.

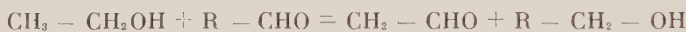
CHAPITRE VIII

RÉACTION DE CANNIZZARO

On a comparé les aldéhydes benzoïque, ortho et parahydroxybenzoïque :



De Molt (50), qui a étudié cette réaction au point de vue cinétique, en titrant l'aldéhyde par pesée de sa paranitrophénylhydrazone, a montré que si on opère dans l'alcool éthylique, la réaction de Zagoumeny est prépondérante. Il y a un échange fonctionnel entre l'alcool et l'aldéhyde du type :



l'acétaldéhyde formée donnant des résines.

La réaction de Zagoumeny ne se fait pas si l'on prend l'alcool méthylique comme solvant.

Nous avons utilisé une méthode de dosage beaucoup plus simple : l'aldéhyde est titrée au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine, et l'acide par la soude ; les deux titrages se sont montrés concordants.

Quelques essais préliminaires nous ont fait adopter les conditions suivantes : concentration N/5 en aldéhyde, N/10 en soude, dans l'alcool méthylique à 50 %, à 100°. Les mesures ont été faites au moyen d'ampoules scellées et pesées avec soin. L'eau ajoutée à l'alcool a pour but principal une diminution de la tension de vapeur du mélange ; il s'ensuit une diminution obligatoire de la concentration des réactifs.

(50) DE MOLT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, t. 56, p. 233.

Au bout d'un temps déterminé, on brise une ampoule et on verse son contenu dans un petit décanteur contenant du chloroforme ; on agite avec de l'eau, on décante ; l'aldéhyde se trouve dans le chloroforme, l'acide dans l'eau, sous forme de sel de soude.

L'aldéhyde est titrée au chlorhydrate d'hydroxylamine, suivant la technique décrite au chapitre VII. On dose l'acide, en mesurant l'excès de soude en présence de phtaléine.

Aldéhyde benzoïque

Temps en heures	%
7	20,6
12	32,7
20	40
39	50,5
73	59

Méthoxybenzaldéhydes

ortho		et	para	
Temps en heures	%		Temps en heures	%
14 1/2	11,3		14 1/2	10,7
37	22,3		27 1/2	18,1
56	30,1		68 1/2	30,45

En résumé, les temps nécessaires à la transformation de 30 % d'aldéhyde sont les suivants :

Benzaldéhyde	11 heures
Orthométhoxybenzaldéhyde	55 heures
Paraméthoxybenzaldéhyde	65 heures

CHAPITRE IX

ÉTHÉRIFICATION PAR LE BROMURE D'ACÉTYLE ET LE BROMURE D'ÉTHYLE

Il était intéressant, après l'étude qui vient d'être exposée sur la réactivité de la fonction aldéhyde, de voir comment se comporte la fonction phénol.

On a mesuré des vitesses de formation d'éther avec le bromure d'acétyle et le bromure d'éthyle.

Action du bromure d'acétyle

On a utilisé, à quelques détails près, la méthode donnée par Basset et O'Leary (51) : on fait réagir le bromure d'acétyle sur le phénol, en employant l'acétate d'éthyle comme solvant.

Le bromure d'acétyle est préparé avec un rendement de 80 %, en faisant passer lentement un courant d'acide bromhydrique sec dans du chlorure d'acétyle.

L'acétate d'éthyle est purifié par ébullition pendant trois heures avec du chlorure d'acétyle ; après l'avoir lavé à l'eau et au carbonate de soude et séché, on le distille.

Notre étude a porté sur le phénol, l'ortho et parahydroxybenzaldéhyde, l'ortho et parahydroxybenzoate d'éthyle.

La réaction, faite à la concentration $N/2$, à 35° , a été suivie en mettant la prise d'essai dans de l'eau et en titrant en présence de phtaléine de crésol.

Seuls le phénol et le parahydroxybenzoate d'éthyle ont donné des vitesses mesurables. Pour obtenir 30 % d'éther, il faut 22 minutes

(51) BASSET, O'LEARY, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1313.

pour le premier, et 100 pour le second ; les deux aldéhydes hydroxylés n'ont pas donné 1 % d'éther après 72 heures.

L'influence de CHO est donc considérable, en ortho comme en para ; et on ne peut expliquer ces résultats par une chélation qui ne saurait s'appliquer à l'isomère para.

Le radical méthyle, comme l'a signalé Basset, ne provoque qu'une perturbation relativement faible en ortho et en para.

Action du bromure d'éthyle

Si on travaille en présence d'alcoolate de sodium, la réaction des aldéhydes-phénols avec le bromure d'éthyle est mesurable ; la réactivité de la fonction phénol des deux aldéhydes est pratiquement la même.

Concentration N/20 en phénol, en alcoolate de sodium et en bromure d'éthyle, dans l'alcool absolu à 65°.

Pour obtenir 30 % d'éther, il faut :

Pour le phénol.....	1 heure 1/2.
Pour l'orthohydroxybenzaldéhyde	18 heures.
Pour la parahydroxybenzaldéhyde	14 heures.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nous rassemblons dans un seul tableau les résultats obtenus pour les quatre réactions de formation d'oximes, de phénylhydrazones, de semicarbazones et de bases de Schiff, en soulignant le rapport des temps entre les isomères ortho et para.

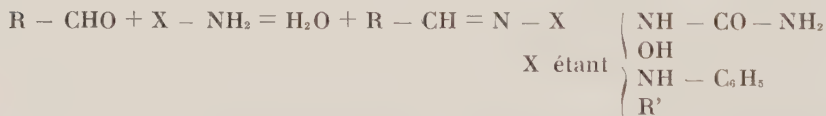
Les chiffres expriment les temps nécessaires à la demi-réaction.

Parmi les résultats dont l'étude vient d'être exposée, on observe deux types bien distincts de réactions :

Celles pour lesquelles la présence de substituant OH et OCH₃ ne donne pas de grosses différences de réactivité : oxydation chromique, hydrogénation catalytique, réaction de Cannizzaro.

Celles, au contraire, pour lesquelles ces substituants apportent de grosses variations de vitesse : oximation, formation de phénylhydrazones, de semicarbazones et de bases de Schiff.

Ces quatre dernières réactions sont à peu près du même type ; elles se traduisent par une perte d'eau suivant l'équation :



Elles ont un faible coefficient de température, par suite, une faible énergie d'activation et peuvent, de ce fait, être plus sensibles aux liaisons relativement faibles que mettrait en jeu la chélation dont l'existence a été supposée.

ALDÉHYDES ALCOYLÉES

La présence de radicaux alcoyles au voisinage de la fonction aldéhyde, comme c'est le cas pour la triméthyl 2.4.6 benzaldéhyde, diminue la réactivité d'une façon considérable, dans le rapport de 1 à 30 avec la benzaldéhyde.

Ceci montre que l'empêchement stérique se fait sentir pour les aldéhydes aromatiques alcoylés de la même façon que pour les nombreuses cétones, tant de la série grasse que de la série aromatique, dont nous avons parlé dans l'introduction.

Aucun exemple de ce genre n'a jusqu'ici été signalé à notre connaissance.

Les résultats sont analogues, bien que beaucoup plus atténués pour les adéhydes diméthyl 2.5 benzoïque et orthométhylbenzoïque, où il n'y a qu'un seul substituant au voisinage de la fonction aldéhyde.

HYDROXYALDÉHYDES

Le groupe oxhydrile en ortho ne diminue pas la vitesse de réaction et, le plus souvent, l'augmente par rapport à celle de la benzaldéhyde. Le dérivé hydroxylé en para, par contre, réagit bien plus lentement que le dérivé hydroxylé en ortho et que la benzaldéhyde.

Il y a donc une très grande différence dans leur influence sur la fonction aldéhyde, entre les radicaux CH_3 et OH . Nous avons d'ailleurs cherché à souligner cette différence en remplaçant, dans l'aldéhyde triméthylbenzoïque, un méthyle par un oxhydrile.

Pour obtenir 50 % d'oxime, il faut 23 minutes pour l'aldéhyde triméthyl 2.4.6 benzoïque.

Si on remplace le méthyle en 6 par un oxhydrile, il n'en faut plus que 4.

Si on remplace le méthyle en 4 par un oxhydrile, il en faut 130.

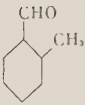
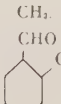
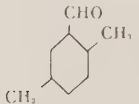
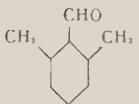
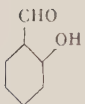
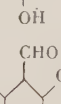
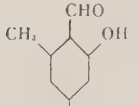
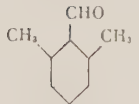
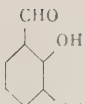
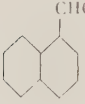
Cette influence si différente de la fonction phénol suivant sa position nous a incités à rechercher les relations qu'elle pouvait avoir avec les anomalies de propriétés physiques des aldéhydes-phénols.

ANOMALIES PHYSIQUES DES PHÉNOLS SUBSTITUÉS

En 1910, Guillaumin (52), dans une étude des conditions de structure qui produisent des anomalies de point d'ébullition chez divers phénols substitués, fait remarquer que l'aldéhyde salicylique, qui devrait avoir un point d'ébullition voisin de 245° , bout à 196° , c'est-à-dire à près de 50° au-dessus du chiffre attendu. La méthylation, au lieu d'abaisser son point d'ébullition de 10 à 15° , l'élève de 42° ;

(52) GUILLAUMIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1910 (4), t. 7, p. 426.

ALDÉHYDES ET CÉTONES

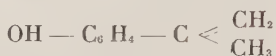
	Oximes	Phénylhydra- zones	Semicarba- zones	Bases de Shift
		9	—	32
				
	ortho	1,3	14	—
		1,4		
	para	1,8	—	—
		3	50	—
		23	—	—
				
		0,7	0,7	0,7
		1,3	280	21
		9	200	15
				83
		4	2	—
		130	85	—
				
	ortho	0,9	0,1	0,1
		11	2000	830
	para	10	200	88
		5	195	—

	Oximes	Phénylhydra- zones	Semicarba- zones	Bases de Shiff	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	1	0,7	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	120	120	530	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	120	370	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	0,1	1	0,9	12	6
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	150	50	15	70	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	15	50	14	70	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	—	12	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	—	190	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	24	180	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	230	210	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	110	320	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	0,1	—	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	2	—	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	0,2	5	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	2	19	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	25	—	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	1080	—	—	—	
<chem>O=C1C=CC2=C1C=CC2</chem>	72	—	—	—	

(×) En présence de soude :
2 mol. pour 2 de chlorhydrate
d'hydroxylamine et 1 d'aldéhyde.
(*) A 35°.

l'acétylation de la même aldéhyde élève son point d'ébullition de 57°, au lieu de l'augmentation normale d'une dizaine de degrés. Cette anomalie ne se produit pas avec les phénols méta et para substitués, mais *exclusivement avec les phénols substitués en ortho et seulement pour quelques substitutions privilégiées comme CHO et COOR.*

D'autres phénols possèdent, à un degré moindre, des anomalies de point d'ébullition ; ainsi, les phénols pseudoallyliques orthosubstitués.



L'auteur établit que ces anomalies ne se produisent que lorsque, dans la chaîne orthosubstituée, l'atome fixé en ortho sur le noyau possède une double liaison. Il suppose qu'il pourrait se former, par tautomérisation, une cyclisation oxydique ou tétraméthylénique.

Sidgwick et ses collaborateurs signalent également les propriétés et les constantes particulières de certains dérivés orthohydroxylés comme les nitrophénols (53), les acides hydroxybenzoïques (54) et les hydroxybenzaldéhydes (55) elles-mêmes.

Pour ces substances, le dérivé ortho présente, par rapport à ses isomères méta ou para, une solubilité plus faible dans l'eau, plus grande dans le benzène, une tension de vapeur plus faible, par suite, un point d'ébullition plus bas. Son parachor est également plus petit (56).

Ainsi pour les *aldéhydes hydroxybenzoïques.*

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION DANS L'EAU :

ortho : 200° ; méta : 66° 2 ; para : 64° 4

SOLUBILITÉ DANS LE BENZÈNE :

Ortho : en toute proportion à la température ordinaire.

Méta : 6 % }
Para : 3 % } à 60°

POINT D'ÉBULLITION : ortho 196° ; para 240°.

PARACHOR : calculé 275 ; ortho 268 ; méta 274 ; para 278.

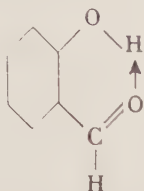
53) SIDGWICK, SPURE et DAVIES *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 977.

54) SIDGWICK, EWBANK, *J. chem. Soc.*, 1921, p. 977.

(55) SIDGWICK et ALLOT, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2819 ; SIDGWICK et CALLOT, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 527.

(56) SIDGWICK et BAYLISS, *J. Chem. Soc.* 1930, p. 2027.

Sidgwick admet, pour ces dérivés, une chélation entre H de OH et O des groupes voisins NO₂, CO₂H, CHO.



La flèche entre O et H représente une valence covalente de coordination qui permettrait, à l'intérieur de la molécule, la formation d'une cyclisation, conséquence de l'interaction de deux groupes polaires proches.

Cette structure explique, en particulier, le caractère moins polaire du dérivé ortho (plus grande solubilité dans le benzène) et aussi que ses molécules soient moins associées entre elles (plus grande volatilité), ou moins associées avec l'eau (plus faible solubilité dans l'eau).

L'examen des spectres infra-rouges semble confirmer cette structure. Dans le cas des aldéhydes-phénols, la bande d'absorption caractéristique de la fonction phénol vers 2 μ , 8 est visible pour l'isomère para et ne l'est plus pour l'ortho, ainsi que l'ont signalé Hilbert, Wulf, Hendriks et Liddel, et Errera et Mollet pour l'harmonique 1 μ , 49, et Freymann pour l'harmonique 0 μ , 96 (57).

Il en est de même pour le spectre Raman, où l'on observe, pour l'aldéhyde salicylique, un déplacement de la fréquence caractéristique de CO (58).

MÉTHOXYBENZALDÉHYDES ET HYDROXYACÉTOPHÉNONES

Il nous était aisé de vérifier si une telle structure, avec chélation de l'hydrogène phénolique, était la raison réelle des grandes différences de réactivité observées, en remplaçant l'hydrogène de la fonction phénol, susceptibles de provoquer la chélation par un radical méthyle, dont l'individualité chimique est peu marquée.

On n'a observé aucun changement notable; l'orthométhoxybenzaldehyde réagit plus vite que la benzaldéhyde et bien plus vite que la paraméthoxybenzaldehyde.

-
- (57) HILBERT, WULF, HENDRICKS et LIDDEL, *Phys. Rev.*, 1936, t. 49, p. 105; *J. Amer. chem. Soc.*, 1936, t. 58, p. 548; ERRERA et MOLLET, *J. Phys.*, 1935, t. 7, p. 281; *C. R.*, 1936, t. 200, p. 814; MINE FREYMANN et FREYMANN, *J. Phys.*, 1936, t. 7, pp. 476 et 506; *Bull. Soc. Chim. France*, 1937 (5), t. 4, p. 945.
- (58) KOHLRAUSCH et KAHOVEC, *Z. phys. chem.*, 1937, B, t. 38, p. 119.

Par contre, si on remplace l'hydrogène de l'aldéhyde par un méthyle, on constate que les hydroxyacétophénones ainsi obtenues se comportent normalement.

L'anomalie de vitesse semble donc provenir de l'hydrogène de l'aldéhyde.

Cette conclusion est en désaccord avec celle de Sidgwick. Toutefois, les faits donnés par cet auteur ne semblent pas à l'abri de toute critique.

Sidgwick (59), puis Burawoy et Markovitch (60) ont mesuré les parachors des aldéhydes hydroxylées et méthoxylées. Les résultats du premier semblent attribuer une structure particulière à l'aldéhyde salicylique seule, ceux des autres ne montrent pas de différences entre les deux aldéhydes orthométhoxylée et hydroxylée.

Hydroxyaldéhydes

	Parachor calculé	Parachor observé		Différence	
		Sidgwick	Burawoy	Sidgwick	Burawoy
Ortho	275,1	268	271	— 7	— 3,8
Para	275,1	278,2	276,5	+ 3,2	+ 1,4

Méthoxyaldéhydes

	Parachor calculé	Parachor observé		Différence	
		Sidgwick	Burawoy	Sidgwick	Burawoy
Ortho	314,1	312,4	309,9	— 1,7	— 4,2
Para	314,1	313,9	310,2	— 0,2	— 3,9

Burawoy et Markovitch rapprochent leurs résultats des faits depuis longtemps signalés que les trois aldéhydes ortho et paraméthoxybenzoïque et orthohydrobenzoïque sont très peu associées, alors que la parahydroxybenzaldéhyde l'est beaucoup.

A ceci doit s'ajouter le comportement particulier des sels de cuivre et de nickel de la salicylidène-aniline * (61) et de la salicyl-

(*) La salicylidène-aniline et la salicylphénylhydrazone ne donnent pas de bande d'absorption caractéristique dans l'infrarouge (62).

On a admis que la chélation se faisait entre l'hydrogène du phénol et l'azote.

(59) SIDGWICK et BAYLISS *loc cit.*

(60) BURAWOY, MAKOVITCH, *J. chem. Soc.*, 1936, p. 36.

(61) HUNTER et MARIOTT *J. chem. Soc.*, 1937, p. 2000.

(62) HILBERT, WULF, HENDRICKS et LIDDEL, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, t. 58, p. 548.

phénylhydrazone, qui montrent par leur solubilité et d'autres propriétés, que l'on peut admettre l'existence d'une chélation. Mais comme il n'y a ni H phénolique ni O aldéhydique, elle ne peut pas être du type de celle qu'a supposée Sidgwick.

Dans l'infra-rouge, par contre, le spectre d'absorption de l'ortho-hydroxyacétophénone (63) est analogue à celui de l'aldéhyde salicylique ; il n'y a pas de bande d'absorption caractéristique de la fonction phénol. Ceci semble en contradiction avec nos résultats.

ALDÉHYDES HALOGÉNÉES ET DIMÉTHYLAMINÉES

Les grandes différences de vitesse des isomères ortho et para semblent provenir de l'hydrogène de l'aldéhyde, nous avons mesuré la réactivité d'aldéhydes ne possédant pas de fonction phénol, mais des substituants comme Cl, Br, N(CH₃)₂, aptes à donner une liaison du type chélation avec l'hydrogène de l'aldéhyde.

Les benzaldéhydes chlorées et bromées ont montré des anomalies de vitesse, mais à un degré moindre que les aldéhydes hydroxylés ; le dérivé ortho réagit plus vite que la benzaldéhyde, le dérivé para moins vite.

L'ortho et la paradiméthylaminobenzaldéhyde se comportent comme l'aldéhyde salicylique et la parahydroxybenzaldéhyde. Si à ceci on ajoute que les deux aldéhydes aminées ont une différence de point d'ébullition analogue à celle des hydroxyaldéhydes :

ortho : 131° sous 25 mm. ; para : 176-177° sous 17 mm.

on jugera que le problème est plus général qu'il ne l'a été admis jusqu'ici.

Nous nous bornerons à souligner la cohérence de tous nos résultats et à donner la seule conclusion précise qui en découle : l'anomalie de vitesse coïncide avec la présence de l'hydrogène de l'aldéhyde.

Si on veut admettre l'existence d'une chélation, c'est entre l'hydrogène de l'aldéhyde et l'oxygène du phénol, pour l'aldéhyde salicylique, qu'il faut la supposer.

DEUXIÈME PARTIE

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES VITESSES DE RÉACTION

Dès 1890, Menshutkin (64) avait indiqué l'influence notable du solvant sur la rapidité des condensations.

Etudiant l'action de l'iodure d'éthyle sur la triéthylamine, il donne les résultats suivants en prenant comme unité la vitesse de réaction dans l'hexane :

Hexane	Acétate d'éthyle	Benzoate d'éthyle
1	123,9	143,9
Alcool éthylique	Acétone	Alcool benzylique
203,3	337	742

La vitesse croît quand on passe du carbure à l'éther oxyde, à l'éther sel et à l'alcool.

En 1889, Hemptinne et Békaert (65) confirment ces résultats de Menshutkin par l'action du bromure d'éthyle sur la triéthylamine. Cox (66) signale que l'aniline réagit sur la bromoacétophénone beaucoup plus facilement dans les alcools que dans les carbures. L'action du bromure de benzyle (67) sur la pyridine et sur la triéthylamine, sur la triméthylamine (68), de l'iodure de méthyle sur l'aniline (69), du bromure d'allyle sur la pyridine (70), du chlorure de paranitrobenzyle sur la triméthylamine (71), donnent des résultats analogues.

(64) MENSCHUTKIN, *Z. phys. chem.*, 1889, t. 6, p. 41.

(65) HEMPTINNE et BEKAERT, *Z. phys. chem.*, 1889, t. 28, p. 225.

(66) COX., *J. chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 142.

(67) MUCHIN, GINSBURG, MOISSEJEVA, *Ukraine chem. Journal*, 1926, t. 2, p. 136.

(68) M. COMBIE, SCARBOROUGH et Smith, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 802.

(69) ESSEX, GELORMINI, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, t. 46, p. 882.

(70) HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 1170.

(71) HALBAN, *Z. phys. chem.*, 1913, t. 84, p. 128.

L'ensemble, sans montrer une régularité parfaite, permet de constater que l'influence des solvants se fait dans le même sens que celui qu'a signalé Menschutkin.

On ne retrouve pas les mêmes résultats pour d'autres types de réaction : la décomposition de l'éther méthylique du carboxy 4 phényl 1 triazol 1.2.3, étudiée par Dimroth (72), se fait plus lentement dans l'alcool benzylique et l'alcool ordinaire que dans l'acétate d'éthyle ; de même, les vitesses relatives de la décomposition de l'iodure de triéthylsulfonium (73) sont entre elles comme :

Alcool benzylique 1, chloroforme 230, acétone 290.

La réaction du chlorure de benzoyle sur l'alcool éthylique (74) se fait beaucoup plus facilement dans les alcools, carbures et leurs dérivés halogénés que dans les éthers.

D'autres réactions sont peu influencées par les solvants ; ainsi, la transformation de la syn-anisaldoxime en anti-anisaldoxime (75). On peut montrer combien peut varier l'influence du solvant en fonction de la réaction étudiée : le tableau suivant donne, dans la première colonne, les vitesses relatives de la transformation de la syn-anisaldoxime en anti-anisaldoxime et, dans la deuxième, celles de la formation du sel d'ammonium quaternaire entre la triéthylamine et le chlorure de paranitrobenzyle.

Benzène	1	1
Alcool propylique.....	1,85	4,75
— éthylique	1,68	6,23
— méthylique	1,51	12
— benzylique	1,0	17,1
Acétone	3,4	28,5
Nitrobenzène	—	61

MM. Vavon et Bourgeois (76), au cours d'une étude sur la réactivité d'amines aromatiques, constatent que le solvant peut jouer un rôle considérable dans la vitesse de formation de bases de Schiff entre l'aniline et l'aldéhyde salicylique : ainsi, les temps de la demi-réaction sont entre eux comme :

Alcool benzylique 1, alcool éthylique 50, toluène 40.000, ligroïne 80.000.

(72) DIMROTH, *Ann.*, 1910, t. 377, p. 131.

(73) HALBAN, *Z. phys. chem.*, 1909, t. 67, p. 129.

(74) NORRIS et HAINES, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, t. 57, p. 1425.

(75) PATTERSON, MONTGOMERIC, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 2100.

(76) VAVON et BOURGEOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935 (5), t. 2, p. 2084.

Devant une influence du solvant si variable, il nous a paru indispensable de vérifier si les conclusions de la première partie étaient valables pour d'autres solvants que l'alcool éthylique.

Nous avons fait réagir la 1-menthylamine sur les aldéhydes benzoïque ortho et parahydroxybenzoïque, l'orthovanilline et la vanilline, les aldéhydes ortho et paraméthoxybenzoïque, dans les alcools benzylique et éthylique, le dioxane, le nitrobenzène, le chloroforme et le toluène à 3 % d'alcool (*).

On a tracé la courbe en fonction du temps correspondant à chaque base de Schiff et à chaque solvant.

Afin de rendre les résultats plus explicites, nous ne donnerons pas les chiffres correspondants aux quelque 850 mesures nécessaires au tracé de 42 courbes.

On ne trouvera, dans le tableau ci-joint, que les temps nécessaires à la demi-réaction. Les mesures ont été faites à 18°, en solution N/20 pour l'aldéhyde et l'amine.

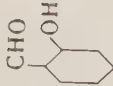
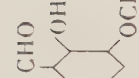
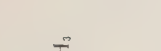
Les vitesses sont plus grandes pour chacune des aldéhydes orthohydroxylée et méthoxylée que pour l'isomère para et que pour la benzaldéhyde.

Ceci se produit dans tous les solvants sans exception, mais le rapport varie beaucoup d'un solvant à l'autre : 2 à 800 pour les aldéhydes ortho et parahydroxybenzoïque, 30 à 800 pour les vanillines, 5 à 40 pour les aldéhydes méthoxybenzoïques.

Afin de mettre en évidence l'influence du solvant suivant la nature et la position des substituants, nous donnons, dans les tableaux ci-joints, des nombres représentant les temps nécessaires à la demi-réaction, mais en prenant, d'une part, comme base (100) dans chaque solvant les temps de l'aldéhyde benzoïque et, d'autre part, comme base (1) les temps pour chaque aldéhyde dans l'alcool éthylique.

On a ainsi mis en évidence, dans le premier tableau, l'effet s'structure de l'aldéhyde pour chacun des solvants et, dans le deuxième, l'effet solvant pour chacune des aldéhydes.

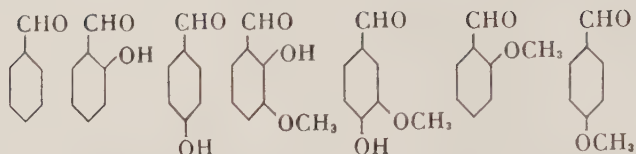
(*) On n'a pu employer le toluène pur, car un louche se forme au bout de quelque temps par suite de la formation d'eau, et les lectures polarimétriques que l'on fait pour suivre la réaction ne sont plus possibles.

										
Alcool éthylique	32	0,1*	839	83	0,1*	830	83	12	6	70
Alcool benzylique	16	0,7*	83	44	0,6*	91	55	14(a)	5	70(a)
Dioxane	31	5	20	100	3	96	290	17	13	230
Nitrobenzène	70	9	4	35	5	31	156	18	30	540
Toluène à 3 % d'alcool	144	7	6	42	3,5	29	100	67	11	720
Chloroforme	450	66	2	120	22	33	720	69	42	2,900

Le rapport des temps pour les différents couples, dans chaque solvant, est écrit en italique entre les temps des deux isomères.

(*) Ces nombres ont été extrapolés et ne doivent être retenus qu'à titre d'indication.

(a) La réaction est équilibrée à 44 % pour l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, et à 60 % pour le dérivé para. Aussi, les nombres qui figurent ici pour ces deux aldéhydes ont été calculés d'après le début de la courbe, compte non tenu de la réaction inverse. Dans tous les autres cas, l'équilibre est rejeté au delà de 90 %, de sorte qu'à 50 %, la réaction inverse n'a qu'une faible influence. Les nombres donnés sont les valeurs trouvées sans correction.



Effet structure de l'aldéhyde pour chacun des solvants :

Alcool éthylique	100	0,3	259	0,3	259	37	219
Alcool benzy- lique	100	4,4	275	3,7	344	87	437
Dioxane	100	16	323	9,7	935	55	742
Nitrobenzène ..	100	12,8	50	7,1	223	26	771
Toluène à 3 % d'alcool	100	4,8	29	2,4	69	46	500
Chloroforme ...	100	14,7	27	4,9	160	15,3	644

Effet solvant pour chacune des structures :

Alcool éthylique	1	1	1	1	1	1	1
Alcool benzy- lique	0,5	7	0,5	6	0,7	1,2	1
Dioxane	1	50	1,2	30	3,5	1,4	3,3
Nitrobenzène ..	2,2	90	0,4	50	1,9	1,5	7,7
Toluène à 3 % d'alcool	4,5	70	0,5	35	1,2	5,6	10,3
Chloroforme ...	14	660	1,4	220	8,7	5,7	41,4

On voit ainsi des différences de temps de 1 à 660 pour l'aldéhyde salicylique, 1 à 350 pour l'orthovanilline, 1 à 41 pour la paraméthoxybenzaldéhyde, 1 à 13 pour la vanilline, 1 à 6 pour l'orthométhoxybenzaldéhyde, 1 à 3 pour la parahydroxybenzaldéhyde.

Le rôle du solvant est donc d'importance très inégale et particulièrement accentué pour les deux aldéhydes orthohydroxylées.

Ce rôle paraît compliqué : le classement des solvants n'est pas le même d'une aldéhyde à l'autre. Tout au plus, peut-on dire que les alcools donnent les plus grandes vitesses, le chloroforme les plus petites.

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer l'influence du solvant sur les vitesses de réaction ; on a cherché surtout à faire intervenir les propriétés physiques du corps dissous

et du milieu : solubilité, cohésion, moment polaire ou constante diélectrique, etc.

Nous n'en citerons que quelques exemples :

Dimroth, qui fait intervenir la solubilité (77), a adopté une hypothèse de Vant'Hoff, reliant la vitesse de transformation d'une substance dans un milieu avec sa solubilité dans ce milieu. Il trouve une remarquable corrélation entre les constantes de vitesse et les solubilités. Cette suggestion a aussi été retenue par Meyer (78) pour l'isométrie cétone-énol de l'acétylacétate d'éthyle.

Pour Richardson (79), il y aurait une relation entre la cohésion du milieu et des réactifs et leur vitesse de réaction dans ce milieu. Si les produits formés sont des substances de plus haute cohésion que les réactifs, la réaction est accélérée par des solvants de haute cohésion. Si les produits formés sont des substances de plus basse cohésion que les réactifs, elle est ralentie par des solvants de haute cohésion.

Chapman et Howis (80) montrent que la vitesse de réarrangement des oximes d'éthers picriques s'accroît dans le même ordre que la cohésion, la constante diélectrique et les moments dipôles des solvants, mais qu'elle ne coïncide pas avec les solubilités relatives de ces éthers dans les différents milieux étudiés.

On trouve encore de nombreux exemples où de semblables relations se vérifient partiellement, mais elles sont à rejeter au moindre essai de généralisation.

Aucune d'ailleurs ne semble pouvoir expliquer la variété de nos résultats.

Cet aspect complexe du rôle du solvant sur les vitesses de réaction se retrouve pour de nombreuses propriétés des corps dissous ; par exemple : la basicité des amines, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet et l'infra-rouge, les spectres Raman, les pouvoirs rotatoires.

Basicité des amines (81)

Une comparaison de la basicité de la triéthylamine et de la diéthylamine, faite en mesurant l'accroissement de dissociation d'une cyanhydrine en présence de l'amine, montre que la diéthylamine

(77) DIMROTH, *loc. cit.*

(78) MEYER, *Ann.*, 1911, t. 380, p. 219.

(79) RICHARDSON et SOFER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1873.

(80) CHAPMANN, HOVIS, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, p. 807; NAPIER KEN, *J. chem. Soc.*, 1929, p. 239.

(81) LI et STEWART, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, t. 59, p. 2596.

connue étant une base *plus forte que la diéthylamine*, est une base *plus faible* que cette dernière dans l'alcool éthylique, l'alcool butylique et le tétrachlorure de carbone.

Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de l'iodure d'éthyle (82) varie suivant les solvants, presque de la même façon que la constante de vitesse de la réaction de cet iodure avec la triméthylamine.

Dans l'infra-rouge, Mme et M. Freymann (83) ont fait l'étude de solutions de phénols et d'alcools.

Dans l'éther, le dioxane, l'acétone ou l'alcool, on n'observe plus la bande d'absorption caractéristique du groupe OH. De même, quand on mélange une amine quelconque, un nitrile, à un alcool ou à un phénol, la bande d'absorption caractéristique de OH disparaît. Ces résultats seraient dus à la formation d'une liaison hydrogène entre l'oxygène d'une molécule et l'hydrogène de l'autre.

Certains solvants auraient un pouvoir associant élevé, comme les alcools, les cétones et les aldéhydes aromatiques. D'autres, au contraire, comme l'hexane, auraient un pouvoir désassociant (84).

Spectre Raman (85)

De telles associations moléculaires sont encore admises pour expliquer des déplacements de fréquences caractéristiques de spectre Raman.

Pouvoirs rotatoires

Gordon Rule et James Crawford (86) expliquent aussi les variations de pouvoirs rotatoires suivant le solvant, par l'existence d'associations moléculaires.

Le pouvoir rotatoire moléculaire de la 1-benzoïne à 20° pour la raie 546, passe de —276° dans l'acétaldéhyde, à —700° dans l'iodobenzène et à —1.064° dans le sulfure de carbone, en prenant des valeurs intermédiaires pour beaucoup d'autres solvants. L'éther

(82) SCHEIBE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 1406.

(83) Mme FREYMANN et FREYMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937 (5), t. 4, p. 893.

(84) FREYMANN, *C. R.*, 1941.

(85) SANNIÉ, POREMSKI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937 (5), t. 4, p. 893.

(86) RULE et CRAWFORD, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 138.

méthylique de la l-benzoïne donne des rotations moléculaires qui vont de -352° dans l'alcool méthylique à $+376^\circ$ dans le cyclohexane.

Les auteurs estiment que le pouvoir rotatoire d'une substance active peut être profondément modifié par une association de cette substance avec elle-même ou avec le solvant ; cette association serait facilitée par la présence, dans le solvant et le corps dissous, de molécules polaires.

Pickard et Kenyon (87), qui ont apporté une grande contribution à l'étude de ces variations de pouvoirs rotatoires suivant le milieu et la concentration, donnent les chiffres suivants pour l'acétate de β octyle dans différents solvants, et pour plusieurs concentrations dans le sulfure de carbone.

Concentration 5 % à 20° .

Solvants	$[\alpha]_D$
Dibromure d'éthylène.....	9,79
Tétrachloréthane	5,91
Acétone	5,56
Chloroforme	3,78
Alcool éthylique.....	3,52
Benzène	0,84
Phénéthole	— 1,39
Chlorobenzène	— 3,10
Sulfure de carbone.....	— 8,96

Dans le sulfure de carbone.

Concentrations	$[\alpha]_D$
4,56 %.....	— 9,11
15,37 %.....	— 5,14
32,07 %.....	— 1,07
44,33 %.....	— 1,15
47,90 %.....	— 1,72
60,85 %.....	3,47
72,49 %.....	4,80
100 %.....	7,05

Les courbes de dispersion de ces solutions sont souvent anormales.

Une telle anomalie des courbes de dispersion avait fait supposer à Darmois (88) (graphique de Darmois) l'existence de deux isomères

(87) PICKARD et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 180.

(88) DARMOIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1911 (3), t. 22, p. 496.

dans les fractions de distillation de l'essence de térébenthine, l' α et le β pinène, qui ont été isolés à l'état de pureté.

Son graphique, appliqué aux résultats précédents, conduit à admettre l'existence, dans ces solutions, de deux types de molécules pour les corps dissous.

Le pouvoir rotatoire lu, correspondant à l'équilibre entre les deux formes, c'est-à-dire à l'égalité des vitesses de transformation de l'une en l'autre, on pourrait expliquer les variations de rotation en admettant une influence différente du solvant et de la concentration sur chacune de ces vitesses.

L'existence de formes moléculaires distinctes a également été signalée pour interpréter des résultats de mesure d'absorption dans l'ultra-violet, l'équilibre entre les deux formes variant avec le solvant.

On trouvera, dans le tableau ci-joint, les pouvoirs rotatoires moléculaires pour les raies jaune, verte et indigo du mercure, de la l-menthylamine et des bases de Schiff, dans les différents solvants utilisés ; ces pouvoirs rotatoires ont été calculés d'après les rotations obtenues pour la menthylamine et les bases de Schiff, à la concentration N/20, dans des tubes de 20 cm., à 18°. Ils sont égaux à cent fois la rotation lue.

Ils varient suivant le solvant, mais il n'y a aucune comparaison possible entre ces variations et celles que l'on a observées pour les mesures cinétiques.

- I. l-Menthylamine.
 - II. Benzylidène l-menthylamine.
 - III. Salicylidène l-menthylamine.
 - IV. Parahydroxybenzylidène l-menthylamine.
 - V. Hydroxy 2 méthoxy 3 benzylidène l-menthylamine.
 - VI. Hydroxy 4 méthoxy 3 benzylidène l-menthylamine.
 - VII. Méthoxy 2 benzylidène l-menthylamine.
 - VIII. Méthoxy 4 benzylidène l-menthylamine.
-

		Alcool éthylique	Alcool benzylique	Dioxane	Nitro- benzène	Toluène	Chloro- forme
I.	[M] ₅₇₅	— 73	— 60	73	— 60	— 60	— 60
	[M] ₅₄₆	— 80	— 67	80	— 70	— 67	— 67
	[M] ₄₃₆	— 130	123	127	—	— 117	— 117
	[M] ₅₇₅	377	— 337	380	— 410	— 387	— 357
II.	[M] ₅₄₆	— 440	— 390	— 440	— 473	— 450	— 410
	[M] ₄₃₆	— 870	— 760	870	—	— 880	— 830
	[M] ₅₇₅	367	— 323	— 337	— 330	— 353	— 333
III.	[M] ₅₄₆	— 420	— 367	— 390	— 377	— 400	— 383
	[M] ₄₃₆	—	—	—	—	—	—
	[M] ₅₇₅	400	— 317	— 383	— 393	— 417	— 723
IV.	[M] ₅₄₆	467	— 383	440	— 470	— 483	— 847
	[M] ₄₃₆	940	—	860	—	910	— 1700
	[M] ₅₇₅	— 407	333	347	— 307	— 367	— 347
V.	[M] ₅₄₆	480	387	— 400	— 350	— 423	— 400
	[M] ₄₃₃	—	—	—	—	—	—
	[M] ₅₇₅	340	313	— 337	— 467	— 378	— 350
VI.	[M] ₅₄₆	407	393	400	— 527	— 433	— 407
	[M] ₄₃₆	—	—	800	—	—	—
	[M] ₅₇₅	390	337	— 400	— 427	— 377	— 387
VII.	[M] ₅₄₆	443	390	— 467	— 493	— 437	— 427
	[M] ₄₃₆	880	790	920	—	— 860	— 860
	[M] ₅₇₅	387	340	383	— 430	— 387	— 387
VIII.	[M] ₅₄₆	450	390	— 437	— 493	— 443	— 427
	[M] ₄₃₆	900	760	— 860	—	— 860	— 860

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Les résultats, décrits dans la première partie, que l'on avait obtenus dans l'alcool éthylique, se vérifient pour d'autres types de solvants, alcool benzylique, dioxane, nitrobenzène, toluène à 3 % d'alcool, chloroforme.

La vitesse de réaction de l'isomère ortho est toujours plus grande que celle de l'isomère para, mais les rapports sont essentiellement variables suivant le solvant et le couple d'aldéhydes.

Il n'existe pas de relation simple entre la vitesse et une propriété physique du solvant : constante diélectrique, moment polaire, etc., et la complexité même des résultats semblerait montrer que l'influence du solvant est propre à chaque réactif. S'il est impossible de donner une règle générale, on pourrait admettre cependant une modification des corps entrant en solution, soit par association avec le solvant, soit par la formation de formes distinctes de la molécule, ayant des réactivités différentes.

CONCLUSION

Nous avons étudié la réactivité de 34 aldéhydes et cétones de la série aromatique, pour neuf types différents de réactions et dans des conditions de pH et de solvants variés.

Nos essais ont montré qu'il existe, pour quatre types de réactions : oximation, formation de phénylhydrazones, de semicarbazones et de bases de Schiff, une règle générale quant à l'influence des substituants OH, OCH₃, Cl, Br, N(CH₃)₂.

En ortho, la vitesse est égale ou supérieure à celle de la benzaldéhyde, et en para elle est beaucoup plus faible.

Ceci ne se produit pas pour les méthylbenzaldéhydes et les acétophénones hydroxylées ; les premières réagissant plus lentement que la benzaldéhyde, les deuxièmes plus lentement que l'acétophénone.

Ainsi, si l'on prend le rapport des temps nécessaires à la demi-réaction pour quelques-uns des couples d'aldéhydes étudiées, on a les chiffres suivants : OH — 2.000, OCH₃ — 150, N(CH₃)₂ — 42, Cl — 20, Br — 10, (CH₃)₂ — 1,4.

Les grandes différences de réactivité coïncident avec la présence de l'hydrogène aldéhydique et des substituants OH, OCH₃, N(CH₃)₂, Cl, Br.

On a cherché à rapprocher l'anomalie cinétique des aldéhydes orthohydroxylées, d'autres anomalies physico-chimiques qu'elles présentent quant à la solubilité dans l'eau, dans le benzène, à la tension de vapeur, au parachor, au spectre infra-rouge, anomalies qui ont conduit à admettre une chélation entre H de OH et O de CHO.

Mais nos résultats ne permettent pas une semblable interprétation. Si on veut les expliquer par une chélation, c'est entre l'hydrogène de l'aldéhyde et les atomes des substituants O, N, Cl, Br, qu'il faut la supposer.

Nous avons mis au point et utilisé plusieurs modes de titrage pour suivre les différentes réactions que nous avons étudiées.

Ils sont pour la plupart basés sur un dosage facile de la fonction aldéhyde. Nous sommes parvenus à l'exécuter avec une précision suffisante ; les conditions les plus importantes à réaliser étant d'avoir une solution aqueuse ou hydroalcoolique de l'aldéhyde à titrer, et

une habitude assez grande pour l'opérateur des changements de coloration du bleu de bromophénol.

Dans un seul cas, la formation de bases de Schiff, nous n'avons pu utiliser un mode de titrage par une méthode chimique. En employant la l-menthylamine et en suivant la réaction au polarimètre, nous avons obtenu d'excellents résultats.

Quelques bases de Schiff, non encore signalées, ont été décrites, et on a donné leurs différentes constantes.

Ce qui a été observé en prenant l'alcool éthylique comme solvant a été vérifié pour d'autres milieux : alcool benzylique, dioxane, nitrobenzène, toluène et chloroforme.

Les vitesses sont plus grandes pour chacune des aldéhydes orthohydroxylée et méthoxylée que pour l'isomère para et que pour la benzaldéhyde. *Ceci se produit dans tous les solvants sans exception.*

Mais le rapport varie beaucoup d'un solvant à l'autre, 2 à 800 pour les aldéhydes ortho et parahydroxybenzoïque, 30 à 800 pour les vanillines, 5 à 40 pour les aldéhydes méthoxylées.

L'effet du milieu sur les vitesses de réaction semble très complexe et propre à chaque réactif. Il ne peut être rattaché uniquement à l'une de ses propriétés physiques, constante diélectrique, moment dipolaire, etc.

L'influence du solvant pourrait être due à une association plus ou moins prononcée de ses molécules avec celles du corps dissous, ou encore à l'existence pour le corps dissous de formes distinctes de molécules en équilibre.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

DISPERSION ROTATOIRE ANORMALE DES SOLUTIONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 Mars 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

chargé des fonctions

de Recteur de l'Académie de Paris,

CH. MAURAIN

